ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 MAI 1946.

PRÉSIDENCE DE M. ÉLIE CARTAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les racines carrées self-adjointes d'un opérateur self-adjoint positif non borné.* Note de M. GASTON JULIA.

L'étude antérieure (1) des racines hermitiennes d'un opérateur hermitien positif borné permet d'étudier les racines self-adjointes d'un opérateur self-adjoint positif K non borné (2). Nous désignons par H la racine unique self-adjointe positive, et par h une racine self-adjointe indéfinie quelconque.

1. On sait que, pour tout self-adjoint h, non borné, on peut déterminer, d'une infinité de manières, une décomposition de l'espace $\mathcal{H}$ en variétés *l. f.* 2 à 2 orthogonales $\mathfrak{M}_i (i = 0, 1, 2, \ldots, \infty)$, $\mathcal{H} = \mathfrak{M}_0 \oplus \mathfrak{M}_1 \oplus \ldots$, telles que, pour chaque i, 1° h soit défini en tout point de $\mathfrak{M}_i$; 2° $\mathfrak{M}_i$ soit invariante par h; 3° h se réduise dans $\mathfrak{M}_i$ à un opérateur hermitien *borné* h_i (opérateur *induit* par h dans $\mathfrak{M}_i$). On peut toujours supposer, en outre, que $\mathfrak{M}_0$ est la variété *l. f.* des zéros de h. $\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_1 \oplus \mathfrak{M}_2 \oplus \ldots = \mathcal{H} \ominus \mathfrak{M}_0$ est alors la variété *l. f.* $[\Delta_h]$ sous-tendue par le domaine des valeurs Δ_h de h. Δ_h est partout dense dans $\mathfrak{M}$.

Pour tout X de $\mathcal{H}$, $X = \Sigma X_i = \Sigma P_{\mathfrak{M}_i} X$, série toujours fortement convergente et, pour tout $X_i \in \mathfrak{M}_i$, $hX_i = h_i X_i = h P_{\mathfrak{M}_i} X$. On prolonge h_i *dans tout* $\mathcal{H}$ par $h_i X = h P_{\mathfrak{M}_i} X = h_i X_i$ (3), c'est-à-dire $h_i X = 0$ pour $X \in \mathcal{H} \ominus \mathfrak{M}_i$. Alors $h_i X \in \mathfrak{M}_i$; la série $\Sigma h_i X = \Sigma h_i X_i$ converge fortement et définit $hX = \Sigma h_i X_i$ dans le domaine D_h des X tels que $\Sigma \| h_i X_i \|^2 = \Sigma (X_i, h_i^2 X_i) = \Sigma (X, h_i^2 X)$ converge. D_h *est le domaine d'existence de h.*

h^2 existe au point X, où hX existe, si hX appartient à D_h. Il faut donc d'abord que $\Sigma \| h_i X_i \|^2$ converge. Alors $hX = \Sigma h_i X_i$ montre que $h_i X_i = P_{\mathfrak{M}_i} hX$. h existe donc au point hX, *si et seulement si* $\Sigma \| h_i^2 X_i \|^2$ *converge.* C'est la *condition nécessaire et suffisante pour que* h^2 *existe en* X. En effet, si $\Sigma \| h_i^2 X_i \|^2 = \Sigma (X_i, h_i^4 X_i)$ converge, l'inégalité $\| h_i X_i \|^2 = (X_i, h_i^2 X_i) \leq \| X_i \| . \| h_i^2 X_i \|$ entraîne la convergence de $\Sigma \| h_i X_i \|^2$, c'est-à-dire l'existence de hX et celle de $h(hX)$: le

(1) Voir G. JULIA, *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 707, 829 et 1019.

(2) Un opérateur linéaire est self-adjoint s'il est *identique à son adjoint* $K = K^*$.

(3) Évidemment $h_0 \equiv 0$ et, dans toute la suite, on peut se dispenser de l'écrire.

domaine D_{h^2} d'existence de h^2 est $\subset D_h$. On aura alors $h^2 X = \Sigma h_i^2 X_i$, le 2e membre étant, comme h^2, self-adjoint non borné, réduit par les $\mathfrak{M}_i$. Si h est racine carrée self-adjointe de K, on aura $KX = h^2 X = \Sigma h_i^2 X_i$. Donc les $\mathfrak{M}_i$ réduisent K; K conserve chaque $\mathfrak{M}_i$, induit dans chaque $\mathfrak{M}_i$, un hermitien borné $> o\, K_i = h_i^2$. A chaque racine self-adjointe h de K correspond donc au moins une décomposition $\Sigma \oplus \mathfrak{M}_i$ de l'espace, réduisant K à la forme $KX = \Sigma K_i X_i$, K conservant chaque $\mathfrak{M}_i$ et s'y réduisant à K_i hermitien $> o$ borné, la série $\Sigma \| K_i X_i \|^2 = \Sigma (X_i, K_i^2 X)$ convergeant dans tout le domaine d'existence D_K de K. On a, simultanément, $hX = \Sigma h_i X_i$, h conservant chaque $\mathfrak{M}_i$ et s'y réduisant à un hermitien indéfini borné h_i tel que $h_i^2 = K_i$, la série $\Sigma \| h_i X_i \|^2$ convergeant dans un domaine $D_h \supseteq D_K = D_{h^2}$.

2. *Réciproquement*, K étant un opérateur self-adjoint $> o$ non borné, soit $\Sigma \oplus \mathfrak{M}_i$ une décomposition de l'espace réduisant K suivant le mode exposé au n° 1 ([1]), on aura $KX = \Sigma K_i X_i$, K_i hermitien $> o$ *borné* induit par K dans $\mathfrak{M}_i$, la série $\Sigma K_i X_i$ convergeant fortement dans tout le domaine d'existence D_K de K, défini par la convergence de $\Sigma \| K_i X_i \|^2$. $\mathfrak{M}_i$ étant un espace hilbertien (ou euclidien complexe) conservé par K_i, désignons par h_i une racine hermitienne quelconque de K_i *dans* $\mathfrak{M}_i$, et considérons la série $\Sigma \| h_i X_i \|^2$. En tout point X où $\Sigma \| K_i X_i \|^2 = \Sigma \| h_i^2 X_i \|^2$ converge, on aura

$$\| h_i X_i \|^2 = (X_i, h_i^2 X_i) \leq \| X_i \|.$$

$\| h_i^2 X_i \|$, et par conséquent $\Sigma \| h_i X_i \|^2$ converge. Alors $hX = \Sigma h_i X_i$ converge fortement dans tout D_K et y définit un opérateur self-adjoint h, pour lequel $h_i X_i = P_{\mathfrak{M}_i} hX$ et, par conséquent $h(hX) = \Sigma h_i (h_i X_i) = \Sigma h_i^2 X_i = \Sigma K_i X_i$. λ est donc une racine self-adjointe de K.

En conclusion toute racine self-adjointe de K s'obtient par une décomposition convenable de K sous la forme $KX = \Sigma K_i X_i$ et par recherche, dans chaque $\mathfrak{M}_i$, de toutes les racines hermitiennes de K_i. Si l'on prend, dans chaque $\mathfrak{M}_i$, la racine H_i hermitienne positive, on obtient, par $HX = \Sigma H_i X_i$, la racine self-adjointe $> o$ de K et la relation connue $\| h_i X_i \| = \| H_i X_i \|$, dans tout $\mathfrak{M}_i$, montre que les domaines d'existences D_h et D_H sont identiques. Le problème est ramené à la *recherche de toutes les décompositions de* K, *et, dans chaque* $\mathfrak{M}_i$, *à celle de toutes les racines hermitiennes* h_i *de* K_i.

3. On peut aussi ramener le problème à celui des racines self-adjointes *positives* de la façon suivante.

a. h étant une racine self-adjointe quelconque et $\Sigma \oplus \mathfrak{M}_i$ une décomposition de $\mathcal{H}$ qui la *réduit*, comme au n° 1, chaque h_i peut, dans $\mathfrak{M}_i$, s'écrire ([1]) $h_i = H_i' - H_i''$, H_i' et H_i'' étant 2 hermitiens $> o$, bornés, orthogonaux, conservant $\mathfrak{M}_i$, parfaitement définis par h_i. La racine hermitienne positive H_i

---

([1]) On voit que K et h admettent les mêmes zéros par le même raisonnement que pour K borné.

de K_i est alors $H_i = H'_i + H''_i$. $\| H_i X_i \|^2 = \| h_i X_i \|^2 = \| H'_i X_i \|^2 + \| H''_i X_i \|^2$ entraîne la convergence de $\Sigma \| H'_i X_i \|^2$ et celle de $\Sigma \| H''_i X_i \|^2$ dans $D_h = D_H$, et réciproquement. De plus $h_i^2 X_i = H_i^2 X_i = H_i'^2 X_i + H_i''^2 X_i$, et, dans D_K, la convergence de $\Sigma \| K_i X_i \|^2 = \Sigma \| h_i^2 X_i \|^2$ entraîne la convergence de $\Sigma \| H_i'^2 X_i \|^2$ et celle de $\Sigma \| H_i''^2 X_i \|^2$. Donc, la convergence forte de $\Sigma h_i^2 X_i = \Sigma K_i X_i = KX$ entraîne celle de $\Sigma H_i^2 X_i$, celle de $\Sigma H_i'^2 X_i$ et celle de $\Sigma H_i''^2 X_i$. $H'X = \Sigma H'_i X_i$, $H''X = \Sigma H''_i X_i$ et $HX = \Sigma H_i X_i$ sont définies dans D_h; on a $h = H' - H''$, $H = H' + H''$, H' et H'' étant 2 opérateurs self-adjoints orthogonaux, positifs, non bornés, conservant, comme h, les $\mathfrak{M}_i$. De plus, dans D_K, H'^2 et H''^2 existent, on a $K = H'^2 + H''^2 = K' + K''$, avec $K'K'' = 0$. Dans $\mathfrak{M}_i$, $(i = 1, 2, \ldots)$, $V'_i = [\Delta_{H'_i}]$ et $V''_i = [\Delta_{H''_i}]$ sont deux variétés orthogonales complémentaires, invariantes par h_i (et aussi par H'_i, H''_i, H_i, K_i, h, H et K), sur lesquels h_i se réduit respectivement à H'_i et à $(-H''_i)$. $\mathfrak{M}_i = V'_i \oplus V''_i$.

Groupons tous les V'_i, tous les V''_i, dans $\mathcal{V}' = \Sigma \oplus V'_i$, $\mathcal{V}'' = \Sigma \oplus V''_i$. On aura $\mathfrak{M} = \mathcal{V}' \oplus \mathcal{V}''$; $\mathcal{V}'$ et $\mathcal{V}''$, invariants par h, H, K, réduisent h, H, K suivant $h = H' - H''$, $H = H' + H''$, $K = K' + K''$; K' et K'' induits par K dans $\mathcal{V}'$ et $\mathcal{V}''$ sont des self-adjoints > 0 non bornés; H' et H'', induits par H dans $\mathcal{V}'$ et $\mathcal{V}''$, sont leurs racines self-adjointes positives uniques, dans $\mathcal{V}'$ et $\mathcal{V}''$; h induit la racine positive H' de K' dans $\mathcal{V}'$ et la racine négative $(-H'')$ de K'' dans $\mathcal{V}''$.

b. Réciproquement, si l'on décompose $\mathfrak{M} = \mathcal{H} \ominus \mathfrak{M}_0 = [\Delta_K]$ variété l. f. sous-tendue par Δ_K, en $\mathcal{V}' \oplus \mathcal{V}''$, invariantes par K, dans lesquelles K induit la décomposition $K = K' + K''$; si H' et H'' sont les racines self-adjointes positives de K' et K'', dans $\mathcal{V}'$ et $\mathcal{V}''$; $h = H' - H''$ sera une racine self-adjointe indéfinie de K, existant dans un domaine contenant certainement D_K.

On retombe ainsi, pour *toutes les racines self-adjointes de* K, sur l'expression $h = (P_{\mathcal{V}'} - P_{\mathcal{V}''}) H = \Sigma H$, ($\Sigma$ *symétrie* dans $[\Delta_K]$, *permutable à* K *donc à* H), déjà donnée ([1]) pour les opérateurs bornés K, et qu'on pourrait établir par le raisonnement direct qui l'a fournie pour les opérateurs bornés.

Le problème actuel est ainsi, de deux manières différentes, ramené au problème analogue pour les opérateurs bornés; on peut, par la même voie, étendre sans peine aux racines self-adjointes de K non borné, les expressions spectrales des racines hermitiennes, données antérieurement pour les K bornés.

PROBABILITÉS. — *Application des relations de probabilités aux équilibres physiques et biologiques*. Note ([1]) de MM. **Georges Reboul** et **Jean-Antoine Reboul**.

Pour tout système physique, chimique ou biologique en équilibre il existe des relations de probabilités entre les diverses variables qui définissent l'état du système ([2]). Ces relations expriment sous forme mathématique le principe

---

([1]) Séance du 8 avril 1946.

([2]) *Comptes rendus*, **212**, 1941, pp. 149-151 et 222-224.

général suivant : « Un changement fini de l'état d'un système physique ou biologique est toujours la somme intégrale de changements élémentaires uniquement régis par des lois de hasard ».

1. Dans le cas d'une phase, comprenant un seul constituant soumis à p facteurs d'action indépendants, la relation entre les probabilités prend la forme

$$\beta \frac{dN}{N} + \beta'_1 \frac{dU_1}{U_1} + \beta'_2 \frac{dU_2}{U_2} + \ldots + \beta'_p \frac{dU_p}{U_p} = 0,$$

$U_1, U_2, \ldots, U_p$ étant les actifs des facteurs d'action opérants, $\beta \ldots \beta'$ les coefficients de correction des probabilités fonctions plus ou moins complexes de N, $U_1, U_2, \ldots$, ou d'autres facteurs, N nombre d'individus formant le constituant, ce nombre pouvant d'ailleurs être remplacé par la masse m ou tout autre facteur *test* qui lui serait proportionnel.

Si nous avons n constituants indépendants, la relation devient

$$\sum_1^n \beta_1 \frac{dN_1}{N_1} + \sum_1^p \beta'_1 \frac{dU_1}{U_1} = 0.$$

Enfin, si nous avons φ phases coexistantes avec n constituants et p facteurs d'action indépendants, on a

$$\sum_1^n \beta_{11} \frac{dN_{11}}{N_{11}} + \sum_1^p \beta'_{11} \frac{dU_1}{U_1} = 0 \qquad \text{pour la phase 1,}$$

. . . .

$$\sum_1^n \beta_{\varphi 1} \frac{dN_{\varphi 1}}{N_{\varphi 1}} + \sum_1^p \beta'_{\varphi 1} \frac{dU_{\varphi 1}}{U_{\varphi 1}} = 0 \qquad \text{pour la phase } \varphi.$$

Les phases étant en équilibre, il existe entre les $(n+p)\varphi$ variables un certain nombre de relations.

On sait que les facteurs agissant sont de deux sortes : 1° d'équilibre; 2° de quantité ou de capacité.

Les facteurs d'équilibre (pression p, température T, potentiel chimique ϖ, potentiel électrique ou magnétique P etc.) doivent avoir même valeur dans les diverses phases.

Les dérivées de l'énergie W par rapport aux facteurs de capacité (masse m, volume v, entropie S, quantité d'électricité ou de magnétisme q etc.) sont elles-mêmes facteurs d'équilibre ($\partial W/\partial U = p$, $\partial W/\partial S = T$, $\partial W/\partial m = \varpi$, $\partial W/\partial q = P, \ldots$) et doivent être aussi les mêmes dans les diverses phases.

Nous avons donc au total $(n+p)(\varphi - 1)$ relations qui, jointes aux φ relations de probabilités, laissent un nombre de variables indépendantes

$$V = n + p - \varphi,$$

expression de la règle de Gibbs généralisée.

II. Supposons maintenant que l'équilibre se déplace sous l'action de l'un des facteurs d'équilibre dont l'actif A est le même dans toutes les phases coexistantes.

Pour chacune des phases, quand le système est isolé, la relation de probabilités peut s'écrire

$$\frac{dA}{A}+\sum\beta\frac{dN}{N}+\sum\beta'\frac{dU}{U}=0.$$

S'il n'y a pas isolement et s'il y a apport d'actif dA de l'extérieur, elle s'écrira

$$-\frac{dA}{A}+\sum\beta\frac{dN}{N}+\sum\beta'\frac{dU}{U}=0.$$

Admettons que le déplacement de l'équilibre ait lieu dans un sens tel que $\sum\beta\frac{dN}{N}+\sum\beta'\frac{dU}{U}$ soit, par exemple, positif. Si le déplacement se produit sous l'action de l'extérieur, on a $dA>0$. Si, au contraire, il a lieu spontanément, le système étant isolé, on a $dA<0$.

D'où l'énoncé, facile à déduire, de la loi générale de déplacement des équilibres. Si le facteur opérant est la température, cet énoncé prend la forme que lui a donnée van't Hoff, et celle que lui a donnée Le Chatelier, quand le facteur est la pression.

III. Ces règles devraient s'appliquer à la Biologie comme aux Sciences physiques, mais dans ce dernier cas il y a presque toujours évolution et l'on rencontre des difficultés quasi insurmontables pour définir ce qui doit être entendu par *phases*, *constituants* et *variétés*.

Il paraît cependant possible, dans quelques cas de microorganismes végétant en colonies, de donner de ces divers termes des définitions analogues à celles des physiciens. On pourrait alors, en Biologie comme en Physique, soit déduire de ces règles un moyen de classification des systèmes suivant leur variance, soit en tirer des conséquences sur le nombre de constituants ou de leurs variétés pouvant coexister en équilibre dans des colonies juxtaposées.

M. **Maurice Javillier** présente à l'Académie un Ouvrage de M. Louis Decoux. *Dix années de recherches à l'Institut belge pour l'amélioration de la Betterave à Tirlemont de* 1932 *à* 1941. Dans ce livre, il est notamment rendu hommage à la part prise par Henri Colin, Membre de la Section de Botanique, à la création et à l'activité de cet Institut, où furent obtenus des résultats essentiels en ce qui concerne le choix des variétés, les conditions des semis, l'emploi des engrais, l'augmentation du rendement en sucre, l'importance de l'analyse des sols, la connaissance des parasites etc.

M. M. Javillier souligne le haut intérêt d'un tel établissement et exprime le

vœu que les pouvoirs publics français et les organismes qualifiés aboutissent à des résultats aussi importants, résultats qui seraient précieux pour notre économie nationale.

NOMINATIONS.

La Société Helvétique des Sciences naturelles invite l'Académie à déléguer un de ses Membres au Congrès scientifique qui aura lieu à Zurich, les 6 septembre et jours suivants, pour la célébration du *deuxième centenaire* de la fondation de la Société Zurichoise des Sciences naturelles.

M. **Gustave Roussy** est désigné.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection de deux Membres non résidants qui occuperont les deux premières des six places nouvellement créées.

Pour la première place, le nombre des votants étant 48,

M. René Maire obtient . . . . 48 suffrages

Pour la seconde place, le nombre des votants étant 50,

M. Jules Haag	obtient	40	suffrages
M. Maurice Gignoux	»	7	»
M. Eugène Bataillon	»	2	»
M. Henri Devaux	»	1	»

MM. **René Maire** et **Jules Haag**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, sont proclamés élus.

Leur élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement provisoire de la République.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par le décès de M. *Robert Bourgeois*, pour la première ligne, M. *Émile Borel* obtient 34 suffrages contre 10 à M. *Élie Cartan*, 1 à M. *Bernard Lyot* et 1 à M. *Jean Chazy*.

Pour la seconde ligne, M. *Élie Cartan* obtient 29 suffrages contre 14 à M. *Aimé Cotton* et 2 à M. *Jean Chazy*.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne . . . . M. **Émile Borel**.
En seconde ligne . . . . M. **Élie Cartan**.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place de Membre titulaire vacante au Bureau des Longitudes par le décès de M. *Charles Fabry*, pour la première ligne, M. *Aimé Cotton* obtient 40 suffrages contre 2 à M. *Jean Chazy*.

Pour la seconde ligne, M. *Jean Chazy* obtient 38 suffrages; il y a 1 bulletin blanc et 2 bulletins nuls.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.................. M. **Aimé Cotton**.
En seconde ligne.................. M. **Jean Chazy**.

CORRESPONDANCE.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la réalisation des espaces de Finsler.* Note [1] de M. Octave Galvani.

1. Dans la théorie générale de M. Élie Cartan les espaces de Finsler [2] se présentent comme des espaces à connexion euclidienne engendrés par des *éléments linéaires* (ensemble d'un point et d'une droite passant par ce point). Un espace de Finsler F_n à n dimensions est, de ce point de vue, un espace $\mathcal{L}_{2n-1}$ d'éléments linéaires à connexion euclidienne à $2n-1$ *dimensions*. Ce n'est d'ailleurs pas le $\mathcal{L}_{2n-1}$ le plus général. Je vais montrer que sur certaines variétés euclidiennes, définies au paragraphe 2, l'espace ambiant induit [3] une connexion $\mathcal{L}_{2n-1}$, et que *tout espace de Finsler analytique est ainsi localement réalisable, au voisinage d'un quelconque de ses éléments de contact.*

2. Considérons, dans l'espace euclidien E_N à $N > n$ dimensions, une variété V à $2n-1$ dimensions *dont l'élément générateur* S *est formé d'un élément linéaire* $L = (M, \Delta)$ *et d'un n-plan* P *passant par* L. A tout élément $S' = (L', P')$ voisin de S, on fera correspondre *l'élément linéaire* (l') projection orthogonale de L' sur P. Cette correspondance est en général biunivoque; le voisinage $w(S)$ de S dans V est ainsi assimilé au voisinage $\gamma(S)$ d'un élément linéaire dans un n-plan.

Le raccordement de $\gamma(S')$ par rapport à $\gamma(S)$ se fera par projection orthogonale de P' sur P, projection qui, sous certaines hypothèses de continuité, équivaut à un déplacement (hypothèse suffisante, que les coordonnées de M et les paramètres directeurs de Δ et de P soient dérivables). On a ainsi défini une connexion euclidienne $\mathcal{L}_{2n-1}$ d'éléments linéaires, induite sur V par l'espace ambiant.

Attachons à chaque élément S un repère rectangulaire $M\mathbf{e}_i\mathbf{e}_\alpha (i \leq n, n < \alpha \leq N)$

---

[1] Séance du 24 avril 1946.

[2] É. Cartan, *Les Espaces de Finsler* (*Exposés de Géométrie*, Paris, 1934).

[3] O. Galvani, *Ann. École Normale Supérieure*, 1945, pp. 6-7.

dont l'origine M est le centre de L, le vecteur $\mathbf{e}_1$ porté par L, et les $\mathbf{e}_i$ dans P. Nous supposerons que les coordonnées de M et les paramètres directeurs des $\mathbf{e}$ ont des dérivées premières continues par rapport aux coordonnées $u_1, u_2, \ldots, u_{2n-1}$ de S dans V. On a alors [4]

$$dM = \omega_i \mathbf{e}_i + \omega_\alpha \mathbf{e}_\alpha; \quad d\mathbf{e}_i = \omega_{ij}\mathbf{e}_j + \omega_{i\alpha}\mathbf{e}_\alpha,$$

les ω désignant des formes de Pfaff des u.

THÉORÈMES. — I. *Pour que* V *réalise un* $\mathcal{L}_{2n-1}$ *il faut et suffit que les formes* ω_i, ω_{1i} *soient indépendantes* (qu'aucune surface engendrée par L ne soit perpendiculaire à P tout le long de L).

II. *Les composantes relatives de* $\mathcal{L}_{2n-1}$ *sont les* ω_i, ω_{ij} *d'ordre zéro de* V.

3. *Réalisation d'un espace de Finsler donné.* — Donnons-nous un F_n par ses composantes relatives ϖ_i, ϖ_{ij}, qui seront donc $n(n+1)/2$ formes de Pfaff données des coordonnées $u_1, u_2, \ldots, u_{2n-1}$ de l'élément de contact de F_n. Nous supposerons F_n *analytique* (ϖ analytique en u) en vue de l'application de la théorie des systèmes en involution. Pour être un F_n, un $\mathcal{L}_{2n-1}$ doit vérifier certaines conventions [5] qui se traduisent sur les ϖ par les conditions nécessaires suffisantes suivantes :

(1) $$d\varpi_1 = [\varpi_{1h}\varpi_h]; \quad d\varpi_i = [\varpi_{ih}\varpi_h] + A_k(i)[\varpi_i\varpi_{1k}].$$

Réaliser F_n c'est trouver dans E_N une famille de repères $M\mathbf{e}_i\mathbf{e}_\alpha$ dépendant des $2n-1$ paramètres u, et dont les composantes relatives vérifient

(2) $$\omega_i = \varpi_i; \quad \omega_{ij} = \varpi_{ij}.$$

Alors en effet, d'après le paragraphe 2, la variété V engendrée dans E_N par l'élément (M, $\mathbf{e}_1$, P), où P est le n-plan des $\mathbf{e}_i$, réalise bien F_n.

Soient $z_1, z_2, \ldots, z_\nu$ les $\nu = N(N+1)/2$ paramètres dont dépend le repère rectangulaire le plus général de E_N; les ω sont des formes bien déterminées des z. Le système (2), aux fonctions inconnues z des variables indépendantes u, est en involution [6] pour $N = 2n^2 - n$.

THÉORÈME. — *Tout espace de Finsler* F_n *à* n *dimensions est réalisable au voisinage de chacun de ses éléments de contact par des variétés* (§ 2) *plongées dans l'espace euclidien à* $2n^2 - n$ *dimensions.*

La solution générale dépend de fonctions arbitraires des $2n-1$ arguments u. Le théorème est d'ailleurs applicable à un $\mathcal{L}_{2n-1}$ quelconque. Le nombre N pourrait sans doute être réduit en tenant compte de (1).

4. Dans la réalisation donnée par (2), les *points* de F_n sont représentés par

---

(4) En sous-entendant le signe Σ : $a_i(k)b_{ik} = \sum a_i(k)b_{ik}$.

(5) É. CARTAN, *loc. cit.*, p. 10.

(6) É. CARTAN, *Les systèmes différentiels extérieurs* ... (Paris, 1945).

des *variétés à* $n-1$ *dimensions*, qui sont des *points* si les z vérifient les $N-n$ équations supplémentaires

(3) $$[\omega_\alpha \omega_1 \omega_2, \ldots, \omega_n] = 0. \qquad (\alpha = n+1, \ldots, N).$$

Compte tenu de (1), le système (2, 3) est en involution pour $N = 2n^2 - n$.

THÉORÈME. — *La réalisation (locale) d'un* F_n *peut se faire au moyen d'une variété ponctuelle* σ *à* n *dimensions à chaque point de laquelle on attache un élément linéaire* L *centré en ce point et un n-plan passant par* L.

Quand L est constamment tangent en M à σ, on a un espace de Riemann.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions spéciales. Recherche d'équations intégrales et de la valeur asymptote des fonctions de Mathieu associées.* Note [1] de M. **Robert Campbell**, présentée par M. Joseph Pérès.

La recherche des solutions de l'équation des ondes $\nabla^2 p = -k^2 p$, qui sont de la forme

$$p = \cos^m\xi \,\mathrm{ch}^m\eta \,U(\xi)\, V(\eta) \cos m\varphi,$$

quand l'espace est rapporté aux quadriques homofocales de révolution

$$x = f \,\mathrm{ch}\,\eta \cos\xi \cos\varphi, \qquad y = f\,\mathrm{ch}\,\eta \cos\xi \sin\varphi, \qquad z = f\,\mathrm{ch}\,\eta \sin\xi,$$

conduit à l'équation différentielle en U

(1) $$\frac{d^2U}{d\xi^2} - (2m+1)\,\mathrm{tang}\,\xi \frac{dU}{d\xi} + (a - k^2 f^2 \cos^2\xi) U = 0$$

et à celle qui s'en déduit en changeant U en V, et ξ en $i\eta$.

J'ai montré [2] que, $a(k^2)$ étant déterminé pour que la solution de (1) soit périodique, cette intégrale, que nous noterons $pe_n^\nu(\xi)$, est développable en série $\Sigma a_n C_n^\nu(\sin\xi)$ de polynomes de Gegenbauer ($\nu = m + 1/2$), les fonctions $pe_n^\nu(\xi)\cos^\nu\xi$ sont alors celles que MM. Ince et Humbert appellent *fonctions de Mathieu associées*.

Soit $\rho^m G(\rho, z)\cos m\varphi$ [où $G(\rho, z)$ est entière] une solution de l'équation des ondes écrites en coordonnées semi-polaires

(2) $$\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial p}{\partial\rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 p}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = -k^2 p,$$

on peut développer $G(\rho, z)$ en série des fonctions pe_n^ν, soit

$$G(\rho, z) = \Sigma B_n pe_n^\nu(\xi)\, pe_n^\nu(i\eta).$$

Comme les polynomes de Gegenbauer sont tels que

$$\int_{-\pi}^{+\pi} C_n^\nu(\sin\xi)\, C_m^\nu(\sin\xi) \cos^{2\nu}\xi \, d\xi = \delta_m^n,$$

---

(1) Séance du 15 avril 1946.

(2) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 269.

on déduit facilement de (2), en posant $\theta = i\eta$,

$$\int_{-\pi}^{+\pi} G[f\cos\theta\cos\xi, f\sin\theta\sin\xi]\, p\,e_n^\nu(\xi)\cos^{2\nu}\xi\, d\xi$$

$$= B_n p\,e_n^\nu(\theta)\int_{-\pi}^{+\pi}[p\,e_n^\nu(\xi)]^2\cos^{2\nu}\xi\, d\xi = B_n p\,e_n^\nu(\theta),$$

puisque $p\,e_n^\nu$ est supposée normée. On a ainsi une infinité d'équations intégrales dont les $p\,e_n^\nu(\xi)$ sont des fonctions fondamentales. Par exemple, les solutions évidentes de (2)

$$e^{iz\sqrt{k^2-q^2}} J_m(q\rho)\, e^{im\varphi} \quad \text{et} \quad \rho^m e^{i(kz+m\varphi)}$$

fournissent, pour les solutions périodiques paires de (1) les noyaux

$$\cos[kf\sin\theta\sin\xi\sqrt{k^2-q^2}]\, J_m(qf\cos\theta\cos\xi)\cos^{-m}\xi\cos^{-m}\theta \quad \text{et} \quad \text{ch}[k\sin\theta\sin\xi].$$

Application. — En utilisant ce dernier noyau, on vient de trouver

$$p\,e_n^\nu(\theta) = \lambda\int_0^\pi \text{ch}(kf\sin\theta\sin\xi)\cos^{2\nu}\xi\, p\,e_n^\nu(\xi)\, d\xi.$$

En vérifiant, comme le fait Whittaker (*Modern Analysis*, p. 408), que toute expression

$$\int_0^\pi (\text{ch}\, kf\sin\theta\sin\xi)\cos^{2\nu}\xi\,\varphi(\xi)\, d\xi$$

est une intégrale périodique paire de l'équation (1), pourvu qu'il en soit de même de $\varphi(\xi)$, on est amené à chercher des intégrales de l'équation modifiée (en η), sous la forme

$$V = \int_0^\pi \cos(kf\,\text{sh}\,\eta\sin\xi)\cos^{2\nu}\xi\, U(\xi)\, d\xi,$$

avec $U = \Sigma A_n C_n(\sin\xi)$. Posant alors avec Marschall ([1]), $e^\eta = t$, $1/2\, fk\, e^\eta = x$, $\xi = \pi/2 - \alpha$,

$$V = \int_0^\pi \cos\left[\left(x - \frac{f^2k^2}{4x}\right)\cos\alpha\right]\sin^{2\nu}\alpha\,[\Sigma A_n C_n^\nu(\cos\alpha)]\, d\alpha,$$

puis, posant $\cos\alpha = 1 - t/x$ et faisant tendre x vers l'infini, on obtient

$$\lim_{x\to\infty} V(x) = \Sigma A_n C_n^\nu(1)\, x^{-\left(\nu+\frac{1}{2}\right)}\left[\cos x\int_0^x t^{\nu-\frac{1}{2}}\cos t\, dt + \sin x\int_0^x t^{\nu-\frac{1}{2}}\sin t\, dt\right],$$

intégrales exprimables en fonction de $\Gamma[1/2 - \nu]$. On obtient ainsi la valeur asymptotique de la fonction de Mathieu associée modifiée d'ordre ν

$$ceh_n^\nu(\eta) \sim \left(\frac{2}{fk}\right)^{\nu+\frac{1}{2}}[\Sigma A_n C_n^\nu(1)]\,\Gamma\left(\nu+\frac{1}{2}\right)e^{-\frac{\eta}{2}}\cos\left[\frac{fk}{2}e^\eta + \frac{\nu\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right].$$

([1]) *Proc. Edinburgh Math. Society*, 40, 1921-1922, p. 223.

Si $\nu = 0$, on retrouve la valeur asymptotique

$$2\sqrt{\frac{\pi}{kf}}(\Sigma A_n)\, e^{-\frac{\eta}{2}} \cos\left[\frac{kf}{2} e^{\eta} - \frac{\pi}{4}\right]$$

des fonctions de Mathieu ordinaires.

Si $\nu = 1/2$, les C_n^{ν} deviennent les polynômes de Legendre et

$$ceh_n^{\frac{1}{2}}(\eta) \sim \frac{2}{kf}(\Sigma A_n)\, e^{-\frac{\eta}{2}} \cos\left(\frac{fk}{2} e^{\eta}\right).$$

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la théorie générale du psychromètre et sur une méthode simple d'étude expérimentale des lois de la convection forcée et de la diffusion forcée.* Note [1] de M. **Edmond Brun** et Mlle **Monique Lions**, présentée par M. Henri Villat.

1. Soit un solide recouvert d'une mince pellicule liquide et placé dans un courant d'air qui, au loin, est uniforme et de vitesse U. Supposons que la masse de vapeur qui provient de l'évaporation du liquide soit toujours faible devant celle de l'air sec contenu dans le même volume. L'évaporation forcée qui se produit au point M du solide peut être caractérisée par le nombre sans dimensions [2]

$$(1) \qquad \mathcal{D} = \frac{D_m . p}{\Delta p . d . \rho . U},$$

où D_m est la densité du flux de masse vaporisée au point M; p, la pression statique dans le courant au loin; Δp, la différence, $p_s - p_f$, entre les pressions partielles de la vapeur au voisinage immédiat du point M (pression de saturation à la température θ_M du point M) et dans le courant au loin; ρ, la masse spécifique de l'air; d, la densité de la vapeur par rapport à l'air.

La convection forcée, au point M de la surface, peut être caractérisée par le nombre sans dimensions

$$(2) \qquad \mathcal{M} = \frac{D_c}{\Delta\theta . c_p . \rho . U},$$

D_c, densité du flux de chaleur au point M; $\Delta\theta$, différence $\theta_f - \theta_M$, entre les températures du courant au loin et du point M du solide; c_p, chaleur spécifique à pression constante de l'air.

En régime permanent, la chaleur apportée par le courant d'air au solide compense exactement la chaleur qui lui est enlevée par vaporisation. Par suite, en désignant par L la chaleur de vaporisation du liquide à la température θ_M, $D_C = LD_m$. La relation (2) peut ainsi s'écrire

$$(3) \qquad \mathcal{M} = \frac{D_m L}{\Delta\theta\, C_p \rho U}.$$

---

(1) Séance du 8 avril 1946.

(2) E. Brun, *La France énergétique*, 4, v et vi, 1945, p. 137.

Les analogies entre les phénomènes de diffusion forcée et de convection forcée en un même point d'un solide conduisent à des relations entre les nombres $\mathcal{D}$ et $\mathcal{M}$, pour les divers cas d'écoulement (2). Les équations (1) et (3) conduisent ainsi, pour chaque cas, à une relation entre Δp et $\Delta\theta$ dans laquelle ne figure plus D_m. Si le liquide évaporé est l'eau, cette relation n'est autre que la formule psychrométrique. Ainsi la *théorie du psychromètre*, qui a fait l'objet de nombreuses publications, ne constitue plus qu'une application des relations d'analogie entre convection et diffusion. En plus de son intérêt scientifique évident, cette manière de voir comporte des conséquences intéressantes.

2. Pour un écoulement le long d'un plan, les analogies entre convection et diffusion se traduisent par les relations suivantes (2) :

Écoulement laminaire....... $\mathcal{D} = \mathcal{M}.\mathcal{L}^{\frac{2}{3}}$

Écoulement turbulent, d'après Reynolds......... $\mathcal{D} = \mathcal{M}$

» Taylor........... $\mathcal{D} = \mathcal{M}\dfrac{1 + \dfrac{U'}{U}(\mathcal{P} - 1)}{1 + \dfrac{U'}{U}\left(\dfrac{\mathcal{P}}{\mathcal{L}} - 1\right)}$

» Prandtl.......... $\mathcal{D} = \mathcal{M}\dfrac{1 + \mathcal{R}^{-\frac{1}{8}}(\mathcal{P} - 1)}{1 + \mathcal{R}^{-\frac{1}{8}}\left(\dfrac{\mathcal{P}}{\mathcal{L}} - 1\right)}$

» Karman.......... $\mathcal{D} = \mathcal{M}\dfrac{\sqrt{\dfrac{12,5}{C_f}} + \mathcal{P} - 1 + \log_e\left[1 + \dfrac{5}{6}(\mathcal{P} - 1)\right]}{\sqrt{\dfrac{12,5}{C_f}} + \dfrac{\mathcal{P}}{\mathcal{L}} - 1 + \log_e\left[1 + \dfrac{5}{6}\left(\dfrac{\mathcal{P}}{\mathcal{L}} - 1\right)\right]}$

» Ribaud........... $\mathcal{D} = \mathcal{M}\dfrac{1 + 0,75(\mathcal{P}^{\frac{2}{3}} - 1)}{1 + 0,75\left[\left(\dfrac{\mathcal{P}}{\mathcal{L}}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]}$

On voit que, si le nombre Lewis (3) $\mathcal{L}$ est égal à 1, dans tous les cas $\mathcal{D} = \mathcal{M}$ ou, d'après les relations (1) et (3),

$$\Delta p = \frac{c_p P}{L\,d}\Delta\theta. \qquad (4)$$

Dans le cas de la vapeur d'eau diffusant dans l'air, $\mathcal{L}$ est assez voisin de 1 pour que la formule (4) constitue une bonne approximation : c'est la *formule psychrométrique* classique. Ainsi la possibilité de mesurer l'humidité relative d'une atmosphère par le thermomètre mouillé repose sur le fait que, pour la vapeur d'eau dans l'air, $\mathcal{L}$ est voisin de 1. S'il n'en était pas ainsi, la tempé-

(3) Le nombre $\mathcal{L}$ est le rapport du coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air à la diffusité thermique de l'air.

rature du thermomètre mouillé dépendrait de la forme et des dimensions du thermomètre, de la vitesse U etc.; aucune mesure pratique ne serait plus possible.

3. Des essais ont été effectués avec divers liquides mouillant un thermomètre placé dans un courant d'air entièrement desséché. Ils ont montré que la formule (4) est sensiblement vérifiée tant que $\mathcal{L}$ reste voisin de 1. Au contraire, si la valeur de $\mathcal{L}$ s'écarte de 1, la formule (4) n'est plus vraie et la valeur de $\Delta\theta$ dépend de la vitesse U.

Des expériences précises sont en cours; elles permettront, dans le cas d'un écoulement turbulent, de choisir la formule qui représente le mieux les phénomènes. Ainsi les contrôles expérimentaux des théories de la convection et de la diffusion s'effectueront par des mesures de température, sans que soient nécessaires des mesures, toujours délicates, de débit de chaleur ou de masse.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la mesure du glissement d'une transmission à poulies inégales.* Note [1] de M. **René Swyngedauw**, présentée par M. Henri Beghin.

Nous avons démontré [2] que le glissement d'une transmission à poulies de diamètres très différents est généralement négatif quand la petite poulie est motrice. Ce résultat paradoxal est confirmé par *la mesure directe du glissement* d'une transmission dont la grande poulie a sensiblement un diamètre double de celui de la petite.

On fixe sur l'axe de celle-ci un interrupteur rotatif dont la surface latérale est conductrice sur 180° et isolante sur l'autre moitié et, sur l'axe de la grande poulie, un interrupteur analogue dont la surface latérale est divisée en quatre secteurs égaux, deux conducteurs intercalés entre deux isolants. Les parties conductrices de ces interrupteurs sont reliées aux axes des poulies. Un balai métallique frotte sur la surface latérale de chacun d'eux et les deux balais sont reliés entre eux par une batterie d'accumulateurs en série avec un voltmètre à courant continu jouant le rôle de galvanomètre. Dans ces conditions, un courant circule par la masse à travers le voltmètre lorsque deux balais touchent *simultanément* une partie conductrice de leur interrupteur. Le courant moyen qu'indique le galvanomètre est fonction du glissement, comme il a été indiqué antérieurement [2].

Si l'on désigne par N et N' les nombres de tours par minute des poulies motrice et réceptrice de rayons R et R', si d'autre part $R'/R = m'/m - a$, où a est de l'ordre de 0,001, où m et m' sont le nombre de secteurs conducteurs des interrupteurs rotatifs des poulies motrice et réceptrice, le glissement

---

(1) Séance du 25 mars 1946.

(2) *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 151.

$\Gamma=(\mathrm{NR}-\mathrm{N'R'})/\mathrm{NR}$ peut se mettre sous la forme $\Gamma=\gamma+x$, où

$$\gamma=\frac{m\mathrm{N}-m'\mathrm{N'}}{m\mathrm{N}}$$

est le *glissement apparent* et $x=a\,\mathrm{N'}/\mathrm{N}$ un *glissement complémentaire* dont la valeur est sensiblement indépendante de la charge.

Dans nos expériences, si la grande poulie est motrice,

$$2\mathrm{R}=200^{\mathrm{mm}} \text{ et } m=2, \quad 2\mathrm{R'}=95^{\mathrm{mm}},5 \text{ et } m'=1, \quad x=0,045;$$

si la petite poulie est motrice,

$$2\mathrm{R}=95,5 \quad \text{et} \quad 2\mathrm{R'}=200, \quad m=1, \quad m'=2, \quad x_0=0,047.$$

Dans la Note précitée ([2]) nous avons montré que $m\mathrm{N}-m'\mathrm{N'}$ est égal au nombre d'oscillations complètes par minute du voltmètre, de sorte que la valeur absolue du glissement apparent est $|\gamma|=60/\mathrm{MN}\theta$, où N est le nombre de tours par minute de la poulie motrice, θ est la durée en secondes d'une oscillation complète du voltmètre, γ est positif si sa valeur absolue augmente avec la charge de la transmission, c'est-à-dire si θ diminue et, par suite, si la fréquence des oscillations croît avec la charge. γ est négatif, si sa valeur absolue diminue quand la charge croît. Ces notions étant rappelées, voici les résultats expérimentaux :

Les poulies étaient fixées sur les axes des rotors de deux machines asynchrones triphasées identiques, dont l'une tourne en moteur, l'autre en génératrice, la grande poulie faisant environ 750 t/m la petite environ 1500 t/m. Les deux poulies sont reliées par une courroie de cuir de 5^{mm} d'épaisseur, 80^{mm} de large, dont les deux brins sont tendus par un effort créant une traction constante égale à 100^{kg} entre les deux poulies, quelle que soit la charge. La courroie étant posée chair sur poulie, on a fait varier l'effort transmis de 0 à 50^{kg}; γ et Γ désignent les glissements apparent et vrai quand la grande poulie est motrice, γ' et Γ' ces mêmes valeurs quand la petite est motrice.

A vide

$$\left.\begin{array}{ll}\gamma_0=-0,0174 & \Gamma_0=+0,0276\\ \gamma'_0=+0,0177 & \Gamma'_0=-0,0293\end{array}\right\}\ \Gamma_0-\Gamma'_0=+0,057;$$

pour un effort transmis de 50^{kg} :

$$\left.\begin{array}{ll}\gamma=-0,001 & \Gamma=+0,044\\ \gamma'=+0,037 & \Gamma'=-0,010\end{array}\right\}\ \Gamma-\Gamma'=+0,054;$$

$\Gamma-\Gamma'$ est sensiblement indépendant de la charge, conformément à l'expression théorique de la Note précitée.

Si la courroie est posée fleur contre poulie, Γ et Γ' ont une valeur absolue sensiblement double des précédentes.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Remarques sur l'interprétation physique des équations du photon de M. Louis de Broglie.* Note [1] de M. **Robert Murard**.

Nous avons montré [2], à partir de la mécanique ondulatoire relativiste des systèmes construite selon la méthode de M. J.-L. Destouches, et en utilisant nos transformations pour un système (généralisant les tranformations de Lorentz), que les équations du photon de M. Louis de Broglie, qui dépendent du temps, pouvaient être interprétées comme les équations du mouvement du centre de gravité, le mouvement relatif autour du centre étant évanescent (en accord avec l'interprétation donnée autrefois par M. Destouches) et que les équations de condition sont une conséquence de l'invariance relativiste de cette évanescence, à condition que l'opérateur d'interaction des deux corpuscules constituant le photon soit nul.

La condition d'après laquelle l'interaction des deux corpuscules doit être nulle est réalisée si l'on admet que le photon est constitué par un corpuscule de Dirac d'énergie positive, et par un corpuscule complémentaire constitué par un état non occupé (ou lacune) dans la distribution des états d'énergie négative; on est fondé à admettre qu'il n'y a pas d'interaction entre un corpuscule et la lacune qui l'accompagne.

Quant à la condition (1), elle peut être réalisée de diverses manières, qui dépendent de la structure que l'on attribue au photon.

On peut supposer que la fonction d'ondes X ne dépend pas des coordonnées v_i : il en est ainsi si les deux corpuscules constituants sont décrits par deux ondes planes monochromatiques de même quantité de mouvement

$$X^{(1)} = a^{(1)} e^{\frac{i}{h_0}(Wt - p_1 x_1^1 - p_2 x_2^1 - p_3 x_3^1)} \qquad X^{(2)} = a^{(2)} e^{\frac{i}{h_0}(Wt - p_1 x_1^2 - p_2 x_2^2 - p_3 x_3^2)}.$$

On a alors

$$X = X^{(1)} \odot X^{(2)} = a^{(1)} \odot a^{(2)} e^{\frac{i}{h_0}(2Wt - 2p_1 u_1 - 2p_2 u_2 - 2p_3 u_3)};$$

cette onde caractérise une particule d'énergie 2 W et de quantité de mouvement $2\vec{p}$.

On peut supposer aussi que les deux corpuscules constituants sont à chaque instant en un même point de l'espace. La fonction d'ondes dépend alors des v_i par l'intermédiaire d'un facteur $\delta(r) = \delta(v_1)\delta(v_2)\delta(v_3)$; on a évidemment $H_2 X = 0$ en tout point de l'espace (sauf peut-être au point G lui-même, nous passerons sur cette difficulté).

Cette dernière hypothèse semble convenir pour le photon, considéré comme

---

(1) Séance du 15 avril 1946.

(2) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1030.

formé par un corpuscule de Dirac C d'énergie positive, et par un corpuscule complémentaire constitué par une lacune L dans la série des états d'énergie négative; un tel système est susceptible d'annihilation si le corpuscule C passe dans l'état L par interaction avec d'autres systèmes.

La fonction d'onde associée au système doit décrire à la fois l'état du corpuscule C et celui du corpuscule complémentaire L : ce doit donc être une fonction à 16 composantes d'un couple de points $M^{(1)}$ et $M^{(2)}$. Mais il faut noter que, dans l'annihilation, on doit admettre que le corpuscule C passe dans l'état L sans qu'il y ait de discontinuité de sa position, sans qu'il *saute* d'un point de l'espace à l'autre : les deux corpuscules C et L sont donc à ce moment au même point de l'espace. La propriété qu'a le photon de pouvoir s'annihiler à un instant quelconque doit donc se traduire par une condition de nature toute particulière, qui est que les deux corpuscules constituants se trouvent à chaque instant au même point de l'espace; on doit mettre cette condition géométrique en relation avec le fait que l'interaction des corpuscules constituants est nulle.

Cette remarque montre que le photon et les particules de même nature (méson) méritent bien le nom de *systèmes fondus* que leur a donné M. J.-L. Destouches.

Conclusion. — Les équations des particules de spin 1 peuvent s'interpréter en admettant que ces particules sont formées par un système de deux corpuscules dont l'interaction est nulle, mais auxquels est imposée une condition d'évanescence du mouvement autour du centre de gravité, celle-ci pouvant d'ailleurs être réalisée de diverses manières. Cette condition d'évanescence permet d'étudier isolément le mouvement du centre de gravité du système, mais elle fait que ce mouvement n'est pas identique à celui du centre de gravité de deux corpuscules indépendants : une condition supplémentaire est imposée, que l'on obtient en traduisant l'invariance relativiste de la condition d'évanescence du mouvement autour du centre de gravité.

Ainsi la Mécanique ondulatoire relativiste des systèmes de corpuscules fournit une justification complète de la théorie du photon de M. Louis de Broglie, et c'est là le premier succès effectif de cette mécanique.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur la définition et les propriétés du vecteur-courant associé à un corpuscule de spin quelconque.* Note de M. Robert Potier.

Nous avons introduit (¹) les vecteurs (ou pseudo-vecteurs) $v(\Psi^{(p,q)}; \Psi'^{(p\mp1,q\mp1)})$ et nous en avons donné l'expression dans le cas où $p+q$ est impair

(¹) *Comptes rendus*, **222**, 1946, pp. 855-857.

(spin 1/2 entier). Les formules indiquées dans notre Note précédente s'étendent d'elles-mêmes au cas où $p+q$ est pair, sauf si $p=q$ et si $p=q\mp 1$. $v((p\ \ p)_{\mp};\,(p+1\ \ p+1))$ se définit par

Composante en X^2

$$-(-1)^{k+h}C_p^k C_p^h \Psi^{\prime}{}_{\mp k}^{p}{}_{h}^{p}\Psi^{\prime}{}_{\mp p-k}^{p+1}{}_{p-h}^{p+1},$$

Composante en X^1

$$(-1)^{k+h}C_p^k C_p^h \Psi^{\prime}{}_{\mp k}^{p}{}_{h}^{p}\Psi^{\prime}{}_{\mp p-k+1}^{p+1}{}_{p-h}^{p+1}.$$

Composante en $X^{1'}$

$$(-1)^{k+h}\Psi^{\prime}{}_{\mp k}^{p}{}_{h}^{p}\Psi^{\prime}{}_{\mp p-k}^{p+1}{}_{p-h+1}^{p+1},$$

Composante en $X^{2'}$

$$(-1)^{k+h}C_p^k C_p^h \Psi^{\prime}{}_{\mp k}^{p}{}_{h}^{p}\Psi^{\prime}{}_{p-k+1}^{p+1}{}_{p-h+1}^{p+1}.$$

Réalité du vecteur courant. — Le vecteur courant doit être réel.

Nous avons déjà envisagé cette question pour $p+q$ impair et indiqué une solution. D'une manière générale, soit l'expression

$$V(pq;\,p\mp 1\,q\mp 1)=v((pq);\,(p\mp 1\,q\mp 1)')\mp v((pq)';\,(p\mp 1\,q\mp 1))$$

(avec les conventions : $\Psi^{\prime}{}_{rs}^{pq}=i^{q-p}\Psi^{\prime *}{}_{sr}^{qp}$; $\Psi^{\prime}{}_{-rs}^{pp}=-\Psi^{\prime *}{}_{-sr}^{pp}$). Selon le signe choisi pour séparer les v dans l'expression de V, et selon les cas, nous obtiendrons

	$p+q$ impair.		$p+q$ pair.	
Vecteur	signe + imaginaire pur	signe — réel	signe + réel	signe — imaginaire pur
Pseudo-vecteur	signe + réel	signe — imaginaire pur	signe + imaginaire pur	signe — réel

Les expressions imaginaires pures annoncées par le tableau précédent peuvent évidemment être transformées en expressions réelles par multiplication par le facteur constant i.

Il se présente donc huit cas, qui s'étudient de façons très semblables.

A titre d'exemple, nous en examinerons deux : $p+q$ impair et signe $+$; $p+q$ pair et signe $+$ (nous étudierons seulement le vecteur, laissant de côté le pseudo-vecteur). Auparavant, introduisons l'expression bilinéaire

$$I(\Psi^{(p\ \ q)};\,\Phi^{(p\ \ q)})=(-1)^{r+s}C_p^r C_q^s(\Psi{}_{r}^{p}{}_{s}^{q}\Phi{}_{p-r}^{p}{}_{p-s}^{q}\mp\Psi{}_{s}^{q}{}_{r}^{p}\Phi{}_{q-s}^{q}{}_{p-r}^{p}).$$

I définit :
si $p+q$ pair : signe $+$, un invariant; signe $-$, un pseudo-invariant;
si $p+q$ impair : » $+$, un pseudo-invariant; » $-$, un invariant.

I est symétrique en Ψ et Φ si p est pair, antisymétrique si p est impair. Supposons $p\neq q$, $p\neq q\mp 1$. Si

$$V[(p\ \ q);\,(p+1\ \ q+1)]=v[(p,\,q);\,(p+1,\ q+1)']+v[(p,\ q)';\,(p+1,\ q+1)]$$

et

$$V[(p\ \ q);\,(p+1\ \ q-1)]=v[(p,\,q);\,(p+1\ \ q-1)']+v[(p\ \ q)';\,(p+1\ \ q-1)]$$

(ce qui est bien réalisé dans les cas où nous nous plaçons), le calcul établit les

relations

$$
(1)\quad
\left\{
\begin{aligned}
\operatorname{div} V((p\ q);(p+1\ q+1)) = -\Big\{ & I\big(A^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{q\\+}\right]}\Psi(p\ q);\ \Psi'(p+1\ q+1)\big)\\
& + I\big(A^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{q\\+}\right]}\Psi'(p\ q);\ \Psi(p+1,\ q+1)\big)\\
& + I\big(\Psi(p\ q);\ A^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{q+1\\-}\right]}\Psi'(p+1\ q+1)\big)\\
& + I\big(\Psi'(p\ q);\ A^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{q+1\\-}\right]}\Psi(p+1\ q+1)\big)\Big\}\\
\operatorname{div} V((p\ q);(p+1\ q-1)) = \quad & I\big(A^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{q\\-}\right]}\Psi(p\ q);\ \Psi'(p+1\ q-1)\big)\\
& + I\big(A^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{q\\-}\right]}\Psi'(p\ q);\ \Psi(p+1\ q-1)\big)\\
& + I\big(\Psi(p\ q);\ A^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{q-1\\+}\right]}\Psi'(p+1\ q-1)\big)\\
& + I\big(\Psi'(p\ q);\ A^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{q-1\\+}\right]}\Psi(p+1\ q-1)\big)
\end{aligned}
\right.
$$

[les A des formules (1) sont obtenus à partir de $X_i = \partial/\partial x^i$, sans le terme en U_i introduit précédemment ([1])].

Si l'on calcule les $B^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{q\\+}\right]}$ selon les mêmes règles que les A, à partir d'un vecteur U_i réel, dont des composantes sont numériques (et non opératorielles), on a les identités

$$
(2)\quad
\left\{
\begin{aligned}
& I\big(B^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{q\\+}\right]}\Psi(p\ q);\ \Psi'(p+1\ q+1)\big) = I\big(\Psi(p\ q);\ B^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{q+1\\-}\right]}\Psi'(p+1\ q+1)\big),\\
& I\big(B^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{q\\-}\right]}\Psi(p\ q);\ \Psi'(p+1\ q-1)\big) = I\big(\Psi(p\ q);\ B^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{q-1\\+}\right]}\Psi'(p+1\ q-1)\big).
\end{aligned}
\right.
$$

Si $p = q$, on établit que

$$
(3)\quad
\left\{
\begin{aligned}
\operatorname{div} V((p\ p)_{\mp};(p+1\ p-1)) = & \mp I\big(A_{\mp}^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{p\\-}\right]}\Psi_{\mp}(p\ p);\ \Psi'(p+1\ p-1)\big)\\
& \mp I\big(A_{\mp}^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{p\\-}\right]}\Psi'_{\mp}(p\ p);\ \Psi(p+1\ p-1)\big)\\
& \pm I\big(\Psi_{\mp}(p\ p);\ A^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{p-1\\+}\right]}\Psi'(p+1\ p-1)\big)\\
& \pm I\big(\Psi'_{\mp}(p\ p);\ A^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{p-1\\+}\right]}\Psi(p+1\ p-1)\big),\\
\operatorname{div} V((p\ p)_{\pm};(p+1\ p+1)_{\mp}) = & - I\big(A^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{p\\+}\right]}\Psi_{\mp}(p\ p);\ \Psi'_{\mp}(p+1\ p+1)\big)\\
& - I\big(A^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{p\\+}\right]}\Psi'_{\mp}(p\ p);\ \Psi_{\mp}(p+1\ p+1)\big)\\
& - I\big(\Psi_{\mp}(p\ p);\ A^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{p+1\\-}\right]}\Psi'(p+1\ p+1)\big)\\
& - I\big(\Psi'_{\mp}(p\ p);\ A^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{p+1\\-}\right]}\Psi_{\mp}(p+1\ p+1)\big);
\end{aligned}
\right.
$$

$$
(4)\quad
\left\{
\begin{aligned}
& I\big(B_{\mp}^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{p\\-}\right]}\Psi_{\mp}(p\ p);\ \Psi'(p+1\ p-1)\big) = - I\big(\Psi_{\mp}(p\ p);\ B^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{p-1\\+}\right]}\Psi'(p+1\ p-1)\big),\\
& I\big(B^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{p\\+}\right]}\Psi_{\mp}(p\ p);\ \Psi'_{\mp}(p+1\ p+1)\big) = \quad I\big(\Psi_{\mp}(p\ p);\ B^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{p+1\\-}\right]}\Psi_{\mp}(p+1\ p+1)\big).
\end{aligned}
\right.
$$

Si $q = p + 1$, on a

$$
(5)\quad
\begin{aligned}
\operatorname{div} V((p\ p+1);(p+1\ p)) = & - I\big(\Psi(p\ p+1);\ A^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{p\\+}\right]}\Psi'(p+1\ p)\big)\\
& - I\big(A^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{p+1\\-}\right]}\Psi(p\ p+1)\,\Psi'(p+1\ p)\big),
\end{aligned}
$$

$$
(6)\quad I\big(\Psi(p\ p+1);\ B^{\left[\substack{p+1\\-}\ \substack{p\\+}\right]}\Psi'(p+1\ p)\big) = I\big(B^{\left[\substack{p\\+}\ \substack{p+1\\-}\right]}\big)\Psi(p\ p+1);\ \Psi'(p+1\ p)\big).
$$

Les équations (1), (3) et (5) permettent d'exprimer la divergence totale du vecteur courant. Écrire que cette divergence est nulle astreint les Ψ à obéir à

des équations aux dérivées partielles invariantes [voir formules (1), (2) et (3) d'une précédente Note (¹) : les coefficients a de ces équations doivent être égalés, éventuellement au signe près, aux λ d'une Note antérieure (²)]. Les identités (2), (4), (6) en B permettent d'introduire des termes de champ extérieur. Les B interviennent précédés de coefficients purement réels ou purement imaginaires selon les cas.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *La dérivation symbolique en calcul vectoriel gauche.* Note de M. **Michel Cazin**.

1. En Mécanique ondulatoire, on utilise une dérivée symbolique par rapport au temps pour les opérateurs scalaires; elle satisfait à ces règles :

$$c' = 0, \qquad (A+B)' = A' + B', \qquad (A.B)' = A'B + AB'. \tag{1}$$

Dans une Note précédente (¹), nous avons défini un calcul vectoriel gauche en vue d'une utilisation en Mécanique ondulatoire. On peut définir la dérivée symbolique par rapport au temps d'un vecteur $\vec{V}$ du système $\mathcal{S}(\partial)$ de composantes A, B, C par la formule

$$\overrightarrow{V'} = A'\overrightarrow{I} + B'\overrightarrow{J} + C'\overrightarrow{K},$$

A', B', C' étant les dérivées symboliques scalaires, satisfaisant aux règles (1), des composantes A, B, C par rapport au repère fondamental T_0 fixant les variables indépendantes. On établit alors cette formule

$$\overrightarrow{V'} = \frac{\partial\overrightarrow{V}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}\left(H\overrightarrow{V} - \overrightarrow{V}H\right),$$

et elle est valable pour tout trièdre commutatif fixe par rapport à T_0. L'opération de dérivation satisfait aux règles suivantes :

$$\left(\overrightarrow{V_1} + \overrightarrow{V_2}\right)' = \overrightarrow{V'_1} + \overrightarrow{V'_2}, \qquad \left(\overrightarrow{V_1}.\overrightarrow{V_2}\right)' = \left(\overrightarrow{V'_1}.\overrightarrow{V_2}\right) + \left(\overrightarrow{V_1}.\overrightarrow{V'_2}\right).$$
$$\left(\overrightarrow{V_1}\wedge\overrightarrow{V_2}\right)' = \left(\overrightarrow{V'_1}\wedge\overrightarrow{V_2}\right) + \left(\overrightarrow{V_1}\wedge\overrightarrow{V'_2}\right).$$

2. Si le vecteur $\overrightarrow{V}$ dont on prend la dérivée a ses composantes rapportées à un trièdre en mouvement classique ou quantique par rapport à T_0, auquel cas on doit distinguer les composantes droites et gauches

$$\overrightarrow{V} = a_d\overrightarrow{i} + b_d\overrightarrow{j} + c_d\overrightarrow{k} = \overrightarrow{i}a_g + \overrightarrow{j}b_g + \overrightarrow{k}c_g;$$

(²) *Ibid.*, **222**, 1946, pp. 638-640.

(¹) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 992.

on a alors les formules

$$\overrightarrow{V}' = a'_d\vec{i} + b'_d\vec{j} + c'_d\vec{k} + a_d\vec{i}' + b_d\vec{j}' + c_d\vec{k}' = \vec{i}a'_g + \vec{j}b'_g + \vec{k}c'_g + \vec{i}'a_g + \vec{j}'b_g + \vec{k}'c_g,$$

$$(\lambda\overrightarrow{V})' = \lambda\overrightarrow{V}' + \lambda'\overrightarrow{V} \quad (\overrightarrow{V} \text{ exprimé par ses composantes droites}),$$

$$(\overrightarrow{V}\mu)' = \overrightarrow{V}'\mu + \overrightarrow{V}\mu' \quad (\overrightarrow{V} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \text{gauches}),$$

$$(\overrightarrow{V}_1.\overrightarrow{V}_2)' = (\overrightarrow{V'_{1rd}}.\overrightarrow{V}_2) + (\overrightarrow{V}_1.\overrightarrow{V'_{2rg}}),$$

$$(\overrightarrow{V}_1 \wedge \overrightarrow{V}_2)' = (\overrightarrow{V'_{1rd}} \wedge \overrightarrow{V}_2) + (\overrightarrow{V}_1 \wedge \overrightarrow{V'_{2rg}})$$
$$+ b_{1d}\vec{i}'c_{2g} - c_{1d}\vec{i}'b_{2g} + c_{1d}\vec{j}'a_{2g} - a_{1d}\vec{j}'c_{2g} + a_{1d}\vec{k}'b_{2g} - b_{1d}\vec{k}'a_{2g},$$

à condition de poser

$$\overrightarrow{V'_{1rd}} = a'_{1d}\vec{i} + b'_{1d}\vec{j} + c'_{1d}\vec{k}, \qquad \overrightarrow{V'_{2rg}} = \vec{i}a'_{2g} + \vec{j}b'_{2g} + \vec{k}c'_{2g}.$$

3. Les vecteurs $\vec{i}'$, $\vec{j}'$, $\vec{k}'$ s'expriment immédiatement par leurs composantes relatives à T_0; on peut alors revenir au trièdre T et l'on obtient leurs composantes par rapport à T

$$(2)\quad \begin{cases} \vec{i}' = (\vec{i}'.\vec{i})\vec{i} + (\vec{i}'.\vec{j})\vec{j} + (\vec{i}'.\vec{k})\vec{k} = \vec{i}(\vec{i}.\vec{i}') + \vec{j}(\vec{j}.\vec{i}') + \vec{k}(\vec{k}.\vec{i}'), \\ \vec{j}' = (\vec{j}'.\vec{i})\vec{i} + (\vec{j}'.\vec{j})\vec{j} + (\vec{j}'.\vec{k})\vec{k} = \vec{i}(\vec{i}.\vec{j}') + \vec{j}(\vec{j}.\vec{j}') + \vec{k}(\vec{k}.\vec{j}'), \\ \vec{k}' = (\vec{k}'.\vec{i})\vec{i} + (\vec{k}'.\vec{j})\vec{j} + (\vec{k}'.\vec{k})\vec{k} = \vec{i}(\vec{i}.\vec{k}') + \vec{j}(\vec{j}.\vec{k}') + \vec{k}(\vec{k}.\vec{k}'). \end{cases}$$

En vertu de l'orthonormalité, on a

$$(\vec{i}'.\vec{i}) + (\vec{i}.\vec{i}') = 0, \qquad (\vec{i}'.\vec{j}) + (\vec{i}.\vec{j}') = 0,$$

et les relations que l'on en déduit par permutations circulaires. En général, $\vec{i}'$ et $\vec{j}'$ ne commutent ni avec $\vec{j}$, ni avec $\vec{i}$.

Désignons respectivement par $\overrightarrow{u^1}$, $\overrightarrow{u^2}$, $\overrightarrow{u^3}$ les vecteurs unitaires $\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$, les formules (2) peuvent s'écrire

$$\overrightarrow{u'^i} = \omega'^i_{dj}\overrightarrow{u^j} = \overrightarrow{u^j}\omega'^i_{gj},$$

en désignant par ω'^i_{dj} et ω'^i_{gj} les produits scalaires qui figurent dans les formules (2). En vertu de l'orthonormalité

$$\omega'^i_{dj} + \omega'^j_{gi} = 0.$$

Les ω'^i_{dj} et ω'^j_{gi} liés par ces relations peuvent être considérés comme les composantes d'une entité à deux indices que nous appellerons *double tenseur rotation du trièdre* T *par rapport à* T_0. Dans le cas où le trièdre T est commutatif, les composantes droites sont égales aux composantes gauches, et l'on a un tenseur antisymétrique qui, par suite, est réductible à un produit vectoriel, mais ceci n'a plus lieu pour un trièdre T non-commutatif : le double

tenseur rotation n'est pas, dans ce cas, antisymétrique; en particulier, les termes diagonaux ne sont pas nuls.

4. L'opération de dérivation symbolique permet de définir les opérateurs vectoriels vitesses en mécanique ondulatoire, en particulier dans le cas des mouvements relatifs. Il en résulte qu'on peut construire une *cinématique opératorielle*, branche autonome de la Mécanique ondulatoire, comme la Cinématique classique est une branche autonome de la Mécanique classique. Ces deux cinématiques sont liées entre elles comme la cinétique opératorielle (²) et la cinétique classique. Le fait que la rotation d'un repère non-commutatif est définie par un tenseur $\overset{\rightrightarrows}{\omega}$ (au lieu d'un vecteur, comme en cinématique classique) constitue une différence essentielle entre la théorie quantique et la théorie classique, et explique en partie les difficultés que l'on rencontre pour définir un solide principal en Mécanique ondulatoire.

ASTRONOMIE. — *Calcul de la réfraction horizontale dans une troposphère.* Note (¹) de M. **Donatien Cot**, présentée par M. Émile-G. Barrillon.

En désignant par z l'altitude en mètres, je supposerai que la troposphère s'étend de $z=0$ à $z=11\,000$ et que la température y suit la relation $\theta=\theta_0-az$, dans laquelle $\theta_0=15^\circ$ et $a=0,0065$.

Si l'on néglige la variation de la pesanteur avec l'altitude, l'indice de réfraction a pour expression

$$n=1+(n_0-1)(1-bz)^{c-1},$$

n_0 désignant l'indice dans les conditions 15° et 760^{mm}, b le rapport $a/(273+\theta_0)$, soit $0,0065/288$, et c étant égal à $5,255$ (²).

L'intégrale de la réfraction peut s'écrire

$$(1)\qquad \mathcal{R}=b(c-1)\int_C \frac{n-1}{n(1-bz)}\operatorname{tang}V.\,dz$$

et l'on a

$$\sin V=\frac{n_0 r_0}{nr}\sin\zeta_0,$$

r représentant le rayon vecteur compté du centre de la Terre et ζ_0 la distance zénithale apparente au point d'observation d'altitude O, qui se confond avec V_0.

On peut calculer $\mathcal{R}$ d'après (1) par les procédés de l'intégration numérique.

(²) J.-L. Destouches, *Actual. Scient.*, 409, 1936.

(¹) Séance du 29 avril 1946.

(²) Les valeurs numériques sont celles adoptées pour l'atmosphère-type du Service technique de l'Aéronautique.

Dans le cas de la réfraction horizontale, la méthode est en défaut, l'angle V atteignant $\pi/2$ pour $z=0$.

Si l'on prend pour variable le rapport des pressions $p/p_0=(1-bz)^c$ et si l'on néglige le rapport $(z/r_0)^2$, qui reste très petit, on obtient pour $\mathcal{R}$ une expression qui a permis de calculer la réfraction horizontale $\mathcal{R}_{90}$ avec une précision convenable entre les valeurs de p/p_0 correspondant à $z=74,69$ et $z=11000$, les nombres donnés par la méthode des tangentes et celle des trapèzes différant de 2″,14.

Pour l'intervalle résiduel, j'ai employé un développement en série suivant les puissances impaires de $(bz)^{1/2}$ qui m'a donné 3′3″,12. Finalement, la réfraction horizontale dans la troposphère serait de 28′44″,95.

D'autre part l'expression (1), en tenant compte de la relation différentielle qui lie n, r et V, se met sous la forme suivante, en radians :

$$\mathcal{R}=V_1-V_0+\sin\zeta_0\int_{r_0}^{r_1}\frac{1}{r\sqrt{\left(\frac{nr}{n_0r_0}\right)^2-\sin^2\zeta_0}}dr. \tag{2}$$

Le dénominateur de l'élément différentiel s'écrit

$$(z+r_0)\sqrt{\cos^2\zeta_0+\alpha bz+\beta(bz)^2+\gamma(bz)^3+\delta(bz)^4+\varepsilon(bz)^5+\ldots},$$

les coefficients α, β, γ, ... formant une suite assez rapidement décroissante en valeur absolue et $|\varepsilon|$ étant de l'ordre de 5.10^{-5}.

Remplaçant bz par τ, la réfraction horizontale devient

$$\mathcal{R}_{90}=V_1-V_0+\int_0^{\tau_1}\frac{1}{(\tau+br_0)\sqrt{\alpha\tau+\beta\tau^2+\gamma\tau^3+\delta\tau^4}}d\tau. \tag{3}$$

On peut en effet montrer que l'erreur commise en négligeant le terme $\varepsilon\tau^5$ est de l'ordre de 0″,01.

Posant, selon l'usage, $\tau=1/y$, puis $y=-(\beta/3\alpha)+(\sqrt[3]{4/\alpha})t$, l'intégrale s'écrit

$$I_{90}=-\int_\infty^{t_1}\frac{-\frac{\beta}{3\alpha}+\sqrt[3]{\frac{4}{\alpha}}t}{\left(1-br_0\frac{\beta}{3\alpha}+br_0\sqrt[3]{\frac{4}{\alpha}}t\right)\sqrt{4t^3-g_2t-g_3}}dt.$$

Le calcul numérique donne $g_2=+0,02294516$ et $g_3=-0,00182057$.

Introduisant les fonctions de Weierstrass en posant

$$t=pu \quad \text{et} \quad pv=\frac{br_0\frac{\beta}{3\alpha}-1}{br_0\sqrt[3]{\frac{4}{\alpha}}},$$

il vient finalement

$$\mathcal{R}_{90} = V_1 - V_0 - \sqrt[3]{\frac{4}{\alpha}}\frac{1}{br_0}\varpi - \frac{1}{br_0}\left(\frac{\beta}{3\alpha} - \sqrt[3]{\frac{4}{\alpha}}\,p v\right)\frac{1}{p' v}\left[\log_e \frac{\sigma(v+\varpi)}{\sigma(v-\varpi)} - 2\varpi\zeta v\right],$$

ϖ satisfaisant à la relation

$$p\varpi = \sqrt[3]{\frac{\alpha}{4}}\left(\frac{1}{11000\,b} + \frac{\beta}{3\alpha}\right).$$

On trouve ainsi 28′46″,09 pour la réfraction horizontale dans la troposphère.

On peut aussi employer les intégrales de Legendre, mais le calcul est plus long. Faisant $\tau + (\gamma/3\delta) = x$ dans la relation (3), puis $x = (p+qy)/(1+y)$, on est ramené à une expression qui comprend une première intégrale, que l'on rend calculable par les procédés ordinaires, puis une intégrale elliptique de 1re espèce, dont le module est voisin de 1 et, enfin, une intégrale de 3e espèce dont le calcul est assez laborieux. J'ai trouvé ainsi $\mathcal{R}_{90} = 28'46'',04$, valeur qui diffère de 0″,05 seulement de celle calculée par la méthode précédente. Il reste entre la moyenne de ces deux dernières valeurs et celle fournie par l'intégration numérique une différence de 1″,11 qui ne saurait, d'après ce qui a été dit plus haut, être attribuée à l'emploi des fonctions elliptiques. L'usage de ces fonctions permettra, d'ailleurs, de calculer la réfraction dans les troposphères supérieures.

ASTROPHYSIQUE. — *L'isotope* C^{13} *du carbone dans les étoiles de classe* R *et* N. Note [1] de Mme **Alice Daudin** et M. **Charles Fehrenbach**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les étoiles des classes R et N montrent nettement les bandes d'absorption des molécules C^2 (système de Swan) et CN (système rouge). Shajn [2] a mis récemment en évidence l'existence des molécules $C^{12}C^{13}$ et $C^{13}C^{13}$ dans le spectre de Swan. Il a trouvé une très grande abondance de C^{13} dans de nombreuses étoiles (X Cnc, 19 Psc, Y CVn). Ces résultats surprenants ont été mis en doute parce que les mesures photométriques des rapports d'abondance dans des spectres d'émission terrestres donnent des résultats variables avec les conditions expérimentales (ce qui pourrait s'expliquer par l'autoabsorption). En outre la molécule dissymétrique $C^{12}C^{13}$ obéit à d'autres lois d'émission que les molécules symétriques $C^{12}C^{12}$ et $C^{13}C^{13}$.

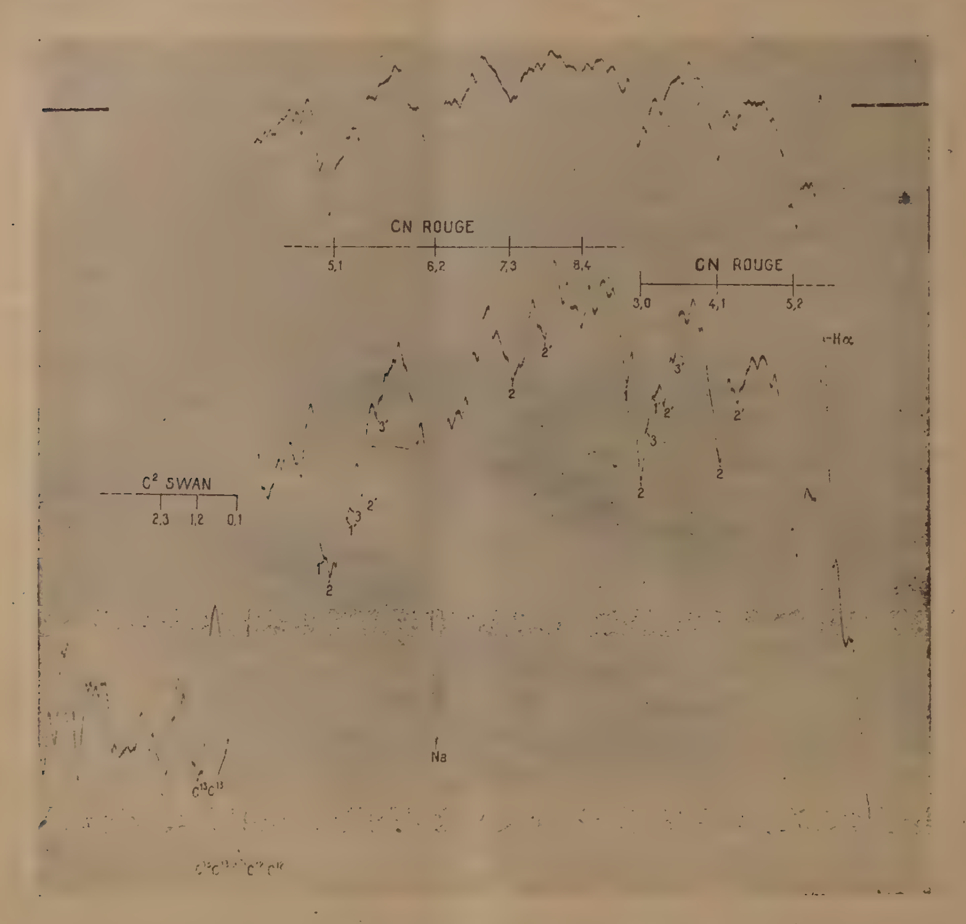
Dans les bandes du système rouge de la molécule CN (dite de cyanogène) nous avons constaté pour de nombreuses étoiles, à côté du maximum principal dû à $C^{12}N^{14}$, un maximum secondaire dû à $C^{13}N^{14}$.

---

(1) Séance du 25 mars 1946.

(2) *Observatory*, juin 1942, n° 64, p. 52.

La reproduction ci-dessous montre ce phénomène pour l'étoile V Coronæ Borealis. On constate notamment que la structure compliquée due aux



Étoile V Cr B, le 19 août 1945 en haut, et le 4 juillet 1945 en bas.
(Spectre enregistré avec grossissement 50.)
Les chiffres 1, 2, 3 correspondent aux branches R_2, R_1, Q_1 de l'isotope 12.
Les chiffres 1', 2', 3' correspondent aux branches R_2, R_1, Q_1 de l'isotope 13.

nombreuses branches des bandes de CN se retrouve dans le spectre de la molécule $C^{13}N^{14}$.

Au lieu de mesurer les longueurs d'onde des sommets secondaires et de les confronter avec les valeurs expérimentales, nous avons préféré mesurer les distances $\Delta\nu$ exprimées en cm^{-1} entre les maxima principaux et secondaires (précision meilleure).

On sait que l'effet isotopique de vibration $\Delta\nu$ est lié à la fréquence de vibration ν_v par la relation

$$(1) \qquad \Delta\nu = (\rho - 1)\left\{\nu_v - \left[x'\omega'_e\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - x''\omega''_e\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right]\right\}.$$

Les symboles ont leur signification habituelle, notamment $\rho = \sqrt{M_1/M_2}$, où M_1 et M_2 sont les masses réduites des molécules $C^{12}N^{14}$ et $C^{13}N^{14}$.

L'effet isotopique de rotation est ici négligeable.

Les valeurs expérimentales des quantités $(\rho - 1)$ ont été déterminées pour les molécules $C^{13}N^{14}$, $C^{12}C^{13}$ et $C^{13}C^{13}$ respectivement et sont en bon accord avec les valeurs théoriques :

	$C^{13}N^{14}$.	$C^{12}C^{13}$.	$C^{13}C^{13}$.
$(\rho - 1)_{obs}$	$-0,0205$	$-0,0194$	$-0,0369$
$(\rho - 1)_{th}$	$-0,0209$	$-0,0194$	$-0,0390$

La mesure des intensités sur nos spectres étalonnés photométriquement n'est pas très facile, car les bandes isotopiques ne sont pas séparées (surtout celles de C^2). Le tableau donne les rapports des nombres d'atomes C^{13} au nombre d'atomes C^{12} déterminés à l'aide de diverses bandes de C^2 et CN.

	C^2.				CN.					
Bande.	(2,0).	(3,1).	(1,0).	(2,1).	(5,1).	(3,0).	(4,1).	(6,1).	(7,3).	Moyenne.
TT Cyg....	0,34	0,41	0,43	–	0,39	–	–	–	–	0,39
V Hya.....	–	–	0,56	–	0,53	–	–	–	0,59	0,56
V Cr B....	–	–	0,46	0,47	0,63	0,65	0,53	–	–	0,55
SD-3° 1685.	0,32	0,51	0,47	–	–	–	–	0,65	–	0,52

La précision est assez bonne. L'accord des valeurs déterminées par C^2 et CN montre que nous avons bien affaire dans cette dernière molécule à l'isotope C^{13} et non N^{15}.

Le spectre de la molécule CN se prête mieux que celui de C^2 à la détermination de l'abondance des isotopes. En effet, la molécule $C^{13}N^{14}$ obéit aux mêmes lois d'émission que $C^{12}N^{14}$ (molécules dissymétriques); la séparation des bandes isotopiques est plus grande; les bandes ne sont pas très intenses, de sorte que la proportionnalité entre les absorptions et les abondances est plus probable que pour C^2.

La présence de C^{13} dans les étoiles des classes R et N paraît donc certaine et l'abondance de cet atome varie d'une étoile à l'autre.

Ceci demande à être expliqué à la lumière des théories modernes (cycle de Bethe, réactions nucléaires).

On soupçonne sur quelques spectres l'existence de l'isotope inconnu C^{14}. Ce résultat demande a être confirmé par de nouveaux spectres.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les sources d'entropie et les états stationnaires des systèmes polythermes*. Note (¹) de MM. **I. Prigorine** et **Jules Géhéniau**.

1. Considérons un système polytherme dont chaque constituant γ possède sa température propre E_γ avec, en général, $T_\gamma \neq T_{\gamma'}$, où $\gamma \neq \gamma'$. Pour simplifier, nous supposons que chaque T est uniforme et que les constituants sont macro-

(¹) Séance du 9 juillet 1945.

scopiquement immobiles. Le système est susceptible d'effectuer une réaction chimique.

Les équations d'évolution des diverses grandeurs attachées au système (masse, quatité de mouvement, énergie, entropie etc.) se déduisent, comme l'a montré J. Géhéniau ([2]), de la Mécanique statistique de Th. De Donder ([3]). On obtient ainsi, dans le cas qui nous occupe, l'équation d'évolution de l'entropie

$$(1)\qquad \frac{dS}{dt}-\sum_{\gamma}\frac{\frac{dQ_\gamma}{dt}}{T_\gamma}=\mathfrak{A}\mathbf{v}+\sum_{\gamma}\frac{\delta(E_\gamma)}{T_\gamma}\qquad \text{avec } \delta(E_\gamma)=\int E'_\gamma\frac{d_\gamma n^*_\gamma}{dt}\,d\omega,$$

où S est l'entropie, dQ_γ/dt l'énergie calorifique reçue par γ et par unité de temps, $\mathfrak{A}$ l'affinité réduite, définie par $\mathfrak{A}=-\Sigma\mu_\gamma\nu_\gamma/T_\gamma$; μ_γ est le potentiel chimique de Gibbs, ν_γ le coefficient stœchiométrique. D'autre part E'_γ est l'énergie par particule de γ, $\delta\omega$ l'extension en phase, n^*_γ la fonction de distribution statistique et d_γ/dt une dérivée prise conformément aux équations de la dynamique du modèle du constituant γ. Nous considérons le cas où $\Sigma\delta(E_\gamma)=0$ (conservation de l'énergie).

Le second membre de (1) donne *les sources d'entropie*. Il contient un terme chimique $\mathfrak{A}\mathbf{v}$ et un terme thermique $\Sigma\delta(E_\gamma)/T_\gamma$; ce dernier s'annule lorsque les T_γ sont égaux entre eux.

2. La vitesse réactionnelle $\mathbf{v}$ étant une fonction d'état, nous la supposerons exprimée à l'aide des $(c+2)$ variables $\mathfrak{A}$, $1/T_\gamma$, p. Cette fonction est nulle lorsque $\mathfrak{A}=0$ et $T_\gamma\equiv T$, quel que soit γ. Autrement dit, un système Σ_0, tel que $\mathfrak{A}=0$ et $T_\gamma=T$, quel que soit γ, est dans un état chimique *stationnaire;* en outre, ses sources d'entropie sont nulles.

Considérons un autre système infiniment voisin de Σ_0 de même composition initiale, et qui soit aussi dans un état chimique stationnaire. On aura donc $\mathbf{v}=0$ et

$$(2)\qquad \delta\mathbf{v}=0,$$

ou, en explicitant cette variation et en divisant par le coefficient de $\delta\mathfrak{A}$,

$$(3)\qquad \delta\mathfrak{A}+\sum_{\gamma}\frac{a_\gamma}{T^2}\delta T_\gamma=0\qquad \text{avec } \sum a_\gamma=0.$$

Pour un système idéal à pression constante, (3) s'écrit, en vertu de formules classiques ([4]),

$$(4)\qquad R\,\delta\log\prod n_\gamma^{\nu_\gamma}=\sum\frac{a_\gamma+\nu_\gamma h_\gamma}{T^2}\delta T_\gamma,$$

([2]) *Acad. Roy. Belg.*, Cl. des Sc., **28**, 1942, p. 283; **29**, 1943, p. 31.

([3]) *Théorie nouvelle de la Mécanique statistique*, Paris, 1938.

([4]) Cf. Th. De Donder, *L'Affinité*, rédaction nouvelle par Pierre van Rysselberghe, Paris, 1936.

où $\prod$ indique un produit étendu à tous les constituants, où R est la constante des gaz parfaits, N_γ le titre du constituant γ, h_γ l'enthalpie spécifique molaire du constituant γ. Cette formule donne l'influence de la polythermie sur la composition du système dans un état chimique stationnaire.

3. *Applications*. — *a*. Dans *le cas du plasma* ([5]) (gaz ionisé dans lampe à arc par exemple), il y a trois constituants : des molécules neutres $M(\gamma=1)$, des ions positifs $I(\gamma=2)$ et des électrons $\varepsilon(\gamma=3)$. Le système est susceptible d'effectuer la réaction d'ionisation $M \rightarrow I+\varepsilon$. La formule (4) nous donne ici, lorsque $\delta T_1=\delta T_2=0$,

$$R\,\delta\log\frac{N_1 N_2}{N_3}=\frac{C}{T^2}\,\delta T^3, \tag{5}$$

où $C=a_3+h_3$ est l'analogue de *la chaleur de transfert* introduite par Eastmann ([6]) et Wagner ([7]).

b. La même méthode s'applique au calcul de la température osmotique.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interprétation physique de la Mécanique ondulatoire*. Note de Mme **Paulette Destouches-Février** et M. **Jean-Louis Destouches**.

De nombreux auteurs, notamment Eddington et Jeans, ont insisté sur un *mystère des quanta*. Les caractères surprenants présentés par les phénomènes quantifiés et par les théories quantiques édifiées pour les décrire et les prévoir devaient facilement conduire des théoriciens classiques à une telle attitude. Ces caractères sont les suivants : 1° il y a discontinuité dans les échanges d'énergie entre matière et rayonnement; 2° une constante nouvelle h règle ces discontinuités; 3° seules certaines valeurs dites *quantifiées* peuvent être trouvées comme résultat d'une mesure d'une grandeur physique; 4° à chaque grandeur physique est associé un opérateur; 5° les phénomènes physiques apparaissent tantôt sous un aspect corpusculaire et tantôt sous un aspect ondulatoire (complémentarité de Bohr); 6° il y a indéterminisme essentiel; 7° le calcul des prévisions est régi par le principe de décomposition spectrale. Ces caractères cessent de paraître surprenants si on les envisage comme des conséquences des principes suivants :

Les concepts de *système physique* et de *mesure* étant introduits ainsi que la notion de temps, nous admettrons :

P. 1. *Une théorie physique a pour but principal de permettre de calculer des prévisions concernant des mesures ultérieures à partir du résultat de mesures initiales.*

([5]) Cf. Rompe et Steenbeck, *Ergebn. der ex. Naturwissensch.*, 18, 1939.
([6]) *Journ. Am. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1482; 50, 1928, pp. 283 et 292.
([7]) *Ann. der Physik*, 3, 1929, p. 629; 6, 1930, p. 370.

A partir de ce principe, on montre qu'on peut introduire des éléments abstraits dits *éléments initiaux* et *éléments de prévision*; ceux-ci ont une partie des propriétés des fonctions d'ondes [1]. On est alors conduit à associer un opérateur à chaque grandeur physique (dans cette association il n'y a aucune hypothèse physique, mais seulement utilisation d'un procédé formel). Pour que les éléments de prévision deviennent des fonctions d'ondes, il faut encore admettre le principe de décomposition spectrale [2]. Or, comme l'un de nous l'a montré [3], ce principe est une conséquence de l'hypothèse de subjectivité :

P. 2. Principe de subjectivité. — *Les résultats de mesures ne peuvent être considérés comme des propriétés intrinsèques des systèmes observés* (ou, ce qui est équivalent, *il n'existe pas de grandeur d'état*).

A ces deux principes il faut encore adjoindre des principes d'évolution [1], à savoir :

P.3. Principe d'homomorphisme. — *A un certain homomorphisme près* (que nous ne préciserons pas ici) *l'évolution d'un système entre les instants t et $t + dt$ peut être compensée par une rotation spatiale des axes du repère de l'observateur considéré.*

Ce principe peut être énoncé sous d'autres formes; il a pour effet d'introduire une équation différentielle d'évolution.

Les concepts de *signal* et d'*orientation* étant introduits et l'espace physique (ou l'espace-temps) construit, nous admettrons :

P.4. Principe de relativité. — *Les lois physiques ont même forme pour tous les observateurs galiléens.*

P.5. Principe de l'inertie. — *Tout mouvement d'un système indépendant constitué d'un seul corpuscule satisfait à ces conditions : 1° l'opérateur d'évolution $\mathfrak{U}$ est inchangé par un changement d'origine des temps où une translation fixe des axes; 2° l'opérateur $\mathfrak{U}$ est linéaire; 3° il ne dépend du repère $\mathfrak{r}$ auquel on rapporte les prévisions que par l'intermédiaire des variables spatiales et des opérateurs de dérivation par rapport à ces variables sans en dépendre d'aucune autre façon; 4° les opérateurs associés à des transformations infinitésimales du repère et qui transforment les éléments de prévision sont indépendants des variables spatiales.*

Ces principes suffisent pour développer la Mécanique ondulatoire (relativiste ou non suivant les principes admis pour les signaux). La constante de Planck est introduite comme constante laissant arbitraire le choix de l'unité de spin et, en vertu du principe d'homomorphisme, apparaît comme une constante laissant arbitraire le choix de l'unité d'énergie une fois l'unité de temps fixée (de même que la constante c permet de laisser arbitraire le choix de l'unité de longueur quand l'unité de temps est fixée). Les opérateurs de dérivation sont introduits comme opérateurs quantité de mouvement par le principe de rela-

---

(1) Jean-Louis Destouches, *Corpuscules et systèmes de corpuscules*, Paris, 1941, t. I; *Principes fondamentaux de Physique théorique*, Paris, 1942, t. II, pp. 505-564.

(2) Jean-Louis Destouches, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 523.

(3) Paulette Destouches-Février, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 866.

tivité. La décomposition spectrale, conséquence de la subjectivité, entraîne la quantification et fait intervenir l'espace de Hilbert. La complémentarité en résulte.

Ainsi tous les caractères des théories quantiques résultent des principes précédents. Or, à part le second principe (subjectivité), ces principes sont communs à toutes les théories physiques. Si l'on admet à la place de P. 2 un principe d'objectivité (existence d'une grandeur d'état), on obtient les théories classiques; si l'on admet au contraire le principe de subjectivité, on obtient les théories quantiques. C'est donc bien à ce principe qu'il faut attribuer tous les caractères présentés par ces théories. Ainsi disparaît le mystère des quanta : les quanta ont leur origine dans la non-existence d'un monde physique extérieur totalement objectif, indépendant de la façon dont on expérimente sur lui. Il y a eu déplacement de l'objectivité. Les résultats de mesures sont des propriétés du complexe appareil-système, sans qu'on puisse dire quelle est la part du système dans le résultat. Ceci suffit à entraîner la quantification et tous les autres caractères des théories quantiques.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Incréments de structure de l'oxygène combiné.* Note [1] de Mme **Nicole Pacault**, transmise par M. Paul Pascal.

Le comportement magnétique de l'oxygène dans les combinaisons organiques est différent de celui des autres atomes. Alors que ces derniers ont une seule susceptibilité atomique (ou au plus deux), l'oxygène se voit attribuer des coefficients variables suivant le mode de liaison qui l'enchaîne. D'autre part, comme *atome-clé*, il modifie le diamagnétisme total de la molécule en perturbant la distribution électronique des carbones voisins. C'est ce que, bien avant l'introduction des effets F et A, la systématique de Pascal a mis en évidence en introduisant les incréments de structure dus à l'oxygène combiné [2].

Pour confirmer expérimentalement l'importance de ces règles, nous avons choisi des composés organiques riches en fonctions oxygénées et dont le squelette est peu important, afin que l'effet soit très nettement appréciable. Les mesures magnétiques ont été effectuées avec la balance décrite par Pascal [3] et modifiée par A. Pacault [3]. Elles sont rapportées à l'eau ($K_S = -0{,}72.10^{-6}$). Les corps étudiés ont été très soigneusement purifiés, à l'abri des poussières, pour que les mesures ne soient pas faussées, soit par un apport paramagnétique, voire ferromagnétique, soit par un séchage insuffisant, le corps pouvant garder après cristallisation des quantités de solvant suffisantes pour que la mesure n'ait plus de sens [voir, à ce sujet, A. Pacault [3]].

Les calculs magnétochimiques ont été faits avec la systématique de Pascal. Dans la 5e colonne du tableau, on a donné le détail des incréments de structure. Le choix de composés à petit squelette permet de montrer l'importance de ces

[1] Séance du 15 avril 1946.
[2] Pascal, *Ann. Chim. Phys.*, 19, 1910; p. 5; 25, 1912, p. 289; 29, 1913, p. 219.
[3] A. Pacault, *Thèse*, Paris (sous presse).

derniers et leur nécessité (10 % dans l'acide gallique) dont on aurait pu parfois douter lorsque ce phénomène affecte une grosse molécule contenant un seul incrément dû à l'oxygène combiné. Les différences sont ici très largement supérieures aux erreurs d'expérience, elles-mêmes inférieures à 2 %.

On remarquera que les groupes méthoxylés (asarone) rentrent dans le cadre général et qu'il faut tenir compte du $\lambda(OCH_3) = +0,5.10^{-6}$ signalé par Pascal. On vérifiera enfin, sur le diéthylstilbœstrol, que la symétrie moléculaire détruit les effets de l'oxygène, comme Pascal l'avait déjà montré.

	$+K.10^6$ observé.	Contribution magnétique des atomes.	Incréments de structure.	$+K.10^6$ calculé.
$O=C\langle^{NH_2}_{CO_2C_2H_5}$ Oxamate d'éthyle.	$-62,0$	$-62,76$	$\lambda = 0$	$-62,76$
(cycle: H_2, H_2, H_2, H_2; CH_3, $CO_2C_2H_5$; $=O$) Méthylcyclohexanone-carboxylate d'éthyle.	$-112,1$	$-113,1$	(hexagone) $= +3,0$ $\lambda_4^\alpha = -1,55$ $+1,45$	$-111,65$
(noyau: $CH=CH_3-CH$; H; OCH_3; OCH_3; H; OCH_3) Asarone.	$-131,4$	$-132,66$	$1(=) + 5,55$ $6C_1 = -1,44$ $3\lambda_3^\alpha = -3,90$ $3(OCH_3) = +1,50$ $+1,71$	$-130,95$
(noyau: OH; H; OH; CO_2H; OH; H) Acide gallique.	$-90,0$	$-81,33$	$6C_1 = -1,44$ $3\lambda_3^\alpha = -3,90$ $1\lambda_4^\alpha = -1,55$ $-6,89$	$-88,22$
(noyau: H; H; H; H; OH) O α CH_2 β CH γ O $(CHOH)_3$ δ, ε, ξ $CHOH$ η Arbutoside.	$-158,0$	$-151,08$	$6C_1 = -1,44$ $2\lambda_3^\alpha = -2,60$ $1\lambda_3^\delta = -1,30$ $1\lambda_3^\varepsilon = -1,30$ $1\lambda_3^\xi = -0,75$ $1\lambda_3^\eta = 0$ $-7,39$	$-158,47$

	$+K.10^6$ observé.	Contribution magnétique des atomes.	Incréments de structure.	$+K.10^6$ calculé.
Acide camphorique.	$-129,8$ (Pascal) $-129,0$ (Mme Pacault)	$-122,78$	$\lambda_4^{\alpha}=-1,55$ $\lambda_4^{\beta}=-0,50$ $\lambda_3^{\gamma}=-1,30$ $\lambda_3^{\alpha'}=-1,30$ $\lambda_4^{\beta'}=-0,50$ $\lambda_4^{\gamma'}=-1,55$ $-6,70$	$-129,48$
Bornéol.	$-126,0$	$-117,34$	$\lambda_3^{\alpha}=-1,30$ $\lambda_4^{\beta}=-0,50$ $\lambda_4^{\gamma}=-1,55$ $\lambda_3^{\delta}=-1,30$ $\lambda_3^{\gamma'}=-1,30$ $\lambda_4^{\delta'}=-1,55$ $\lambda_4^{\varepsilon'}=-1,55$ $-9,05$	$-126,39$
Diéthylstilboestrol.	$-172,0$	$-175,8$	$12\,C_t=-2,88$ $1(=)=+5,55$ $\lambda\,(\text{symétrie})=0$ $+2,67$	$-173,13$

SPECTROSCOPIE. — *Spectrographe sans fente.*
Note de M. **Raymond Ricard**, présentée par M. Aimé Cotton.

L'emploi d'une fente d'entrée dans les spectrographes entraîne un certain nombre de difficultés pratiques.

La source lumineuse et la lentille auxiliaire qui en forme l'image sur la fente doivent être alignées exactement sur l'axe optique du collimateur; l'éclairement de la lentille collimatrice varie très rapidement lorsqu'on écarte la source de cet axe optique; or il est difficile de conserver un alignement rigoureux lorsqu'on substitue une source à une autre; il en résulte un décalage des deux spectres qui est une cause d'erreurs en photométrie photographique.

Le champ angulaire du spectrographe à fente est très réduit et il est pratiquement impossible de photographier le spectre d'une source lumineuse mobile ou d'une source lumineuse dont la position n'est pas exactement repérée d'avance (éclairs par exemple).

Enfin on observe le spectre de la seule partie de la source lumineuse dont l'image se forme sur la fente elle-même, ce qui peut être un avantage ou un inconvénient suivant le but à atteindre.

Il est possible de supprimer la fente sans nuire à la qualité du spectre observé; il suffit en effet d'utiliser en place de la fente la focale virtuelle brillante d'un cylindre poli formant miroir cylindrique convexe. Le cylindre, de très petit

diamètre (1 à 2^{mm}), occupe à peu près la position de la fente; la source doit être placée dans une direction qui forme avec l'axe du collimateur un angle φ compris entre 60° et 120°; la distance source-cylindre peut varier, mais il est préférable que la source soit assez éloignée. Le champ angulaire est donc très grand, 60° environ.

Au cours des premières observations, on a utilisé comme cylindre réflecteur une aiguille d'acier ($d = 1^{mm}$); la source lumineuse était une lampe à sodium ou un arc au fer, employées l'une et l'autre sans diaphragme ni fente. Le spectre observé est très net pour toutes les positions des deux sources, le déplacement de la focale qui remplace la fente d'entrée étant assez faible pour qu'il ne soit pas nécessaire de changer la mise au point. Ce dispositif est avantageux pour l'analyse spectrale, car on observe ainsi le spectre de *toute* la source lumineuse; les petits déplacements de celle-ci (étincelles) ne produisant qu'une variation du second ordre de l'éclairement du prisme, les comparaisons d'intensité seront plus précises. Le pouvoir réflecteur du métal n'intervient pas dans les calculs puisqu'on opère toujours par comparaison entre un mélange étalon et le mélange à étudier.

Enfin l'emploi d'un cylindre recouvert d'aluminium doit permettre la photographie d'un spectre ultraviolet, en raison du pouvoir réflecteur élevé de ce métal. Ce dispositif sera utilisé pour photographier des spectres d'éclairs.

Nota. — Cette Note était rédigée lorsque nous avons eu connaissance d'un article de C. M. King (¹) qui décrit un dispositif de même principe, mais utilisant la focale d'une lentille cylindrique divergente de très court foyer. Le cylindre que nous utilisons présente sur la lentille l'avantage d'être achromatique.

SPECTROSCOPIE. — *Application des spectres d'absorption dans le proche infrarouge* (0,9 *à* $2^{\mu},7$), *en lumière naturelle ou polarisée, à l'étude de l'eau contenue dans divers cristaux.* Note (¹) de Mlle **Jeannine Louisfert**, présentée par M. Aimé Cotton.

Jusqu'à présent on a très peu étudié les spectres d'absorption dans le proche infrarouge en lumière polarisée et, particulièrement en ce qui concerne les minéraux, on trouve surtout des travaux anciens (²). Au moyen d'un spectromètre à miroirs, non enregistreur, à prisme de flint, avec un Foucault servant de polariseur, j'ai mesuré, entre 0,9 et $2^{\mu},7$ environ, les spectres d'absorption

---

(¹) *Journ. Optical Soc. America*, 6, 1946, p. 164.

(¹) Séance du 29 avril 1946.

(²) J. Kœnisberger, *Ann. de Phys.*, 61, 1897, pp. 687-704; F. Merrit, *ibid.*, 55, 1895, pp. 49-64; *Phys. Rev.*, 2, 1895, pp. 424-441; E. Carvallo, *Comptes rendus*, 120, 1895, pp. 415-416; *Ann. Chim. Phys.*, 7ᵉ série, 4, 1895, pp. 58-94 et E. Goens, *Zeits. f. Phys.*, 5, 1921, pp. 12-28.

des minéraux suivants : série de sulfates (gypse, SO_4Cd, $8/3\,H_2O$, SO_4Zn, $7H_2O$, SO_4Cu, $5H_2O$); série de silicates : zéolites (heulandite, apophyllite, analcime, mésotype), topaze, béryl, mica. La plupart de ces minéraux n'avaient pas encore été étudiés en lumière polarisée dans notre région. Parallèlement nous avons contrôlé les résultats au moyen d'un spectromètre enregistreur à réseau, mais sans dispositif de polarisation. Les cristaux sont étudiés en lamelles très minces (une petite fraction de millimètre), convenablement orientées par rapport aux axes cristallographiques.

Dans l'intervalle spectral étudié, nous avons mesuré, pour chacun des cristaux, en moyenne une dizaine de bandes d'absorption. Leur intensité varie dans des proportions importantes, suivant l'orientation des axes cristallographiques par rapport au plan de polarisation; d'autre part, quoique faibles dans l'ensemble, les modifications relatives aux positions des maxima restent néanmoins un peu supérieures à l'ordre des erreurs expérimentales.

Nous avons essayé d'interpréter les bandes d'absortion mesurées, pour étudier la manière dont l'eau était liée dans nos minéraux, en utilisant une méthode préconisée par d'autres auteurs [3]. Rappelons que, pour l'eau à l'état de vapeur, les vibrations fondamentales se placent vers $2^{\mu},74$ (ν_1), $2^{\mu},66$ (ν_3) et $6^{\mu},26$ (ν_2). Au contraire, pour l'eau liquide, ces nombres deviennent : $2^{\mu},70$ (ν_1), $2^{\mu},79$ (ν_3) et $6^{\mu},10$ (ν_2), avec une forte bande supplémentaire à $19^{\mu},5$ (ν_R), que l'on attribue à une rotation de la molécule. Les mêmes variations se retrouvent vers le proche infrarouge dans la position des bandes d'absorption que l'on interprète comme des harmoniques ou des combinaisons des vibrations fondamentales précédentes. Particulièrement intéressantes à ce point de vue se présentent les bandes $2\nu_1$ ou $2\nu_3$ ou $\nu_1+\nu_3$ à $1^{\mu},38$ pour l'eau vapeur, qui varient depuis cette position jusque vers $1^{\mu},55$ pour l'eau liquide, d'une part et $\nu_2+\nu_1$ ou $\nu_2+\nu_3$ à $1^{\mu},87$ dans le premier cas et qui vont jusqu'à 1,58 et $1^{\mu},95$ dans le deuxième cas, d'autre part. Inversement on peut ainsi, d'après la position mesurée pour les bandes, situées dans le proche infrarouge et attribuables à la présence de l'eau, déterminer la manière dont celle-ci est liée dans la molécule.

Ainsi l'eau apparaît peu liée dans la topaze ($1^{\mu},41$), le béryl ($1^{\mu},40$), la muscovite ($1^{\mu},40$); un peu plus liée dans l'analcime ($1^{\mu},42$), la heulandite ($1^{\mu},44$), la mésotype ($1^{\mu},44$), l'apophyllite ($1^{\mu},44$); très liée dans les sulfates de cadmium ($1^{\mu},47$), de zinc ($1^{\mu},48$) et de cuivre ($1^{\mu},46$). A côté de ces bandes très fortes, plusieurs des minéraux donnent lieu à des maxima plus faibles; muscovite (plusieurs bandes entre 1,44 et $1^{\mu},58$), l'apophyllite ($1^{\mu},55$), heulandite ($1^{\mu},53$), mésotype ($1^{\mu},57$), sulfate de cuivre (1,37 à $1^{\mu},41$), sulfate de cadmium ($1^{\mu},40$). Ces résultats s'interprètent en admettant qu'il

(3) J. W. Ellis et J. Bath, *J. Chem. Phys.*, **6**, 1938, pp. 221-222; **7**, 1939, pp. 862-868; *Phys. Rev.*, **55**, 1939, pp. 1098-1099; **56**, 1939, p. 859; W. Lyon et E. L. Kinsey, *Phys. Rev.*, **61**, 1942, pp. 482-489.

s'agit, pour les silicates, d'eau plus liée et, pour les sulfates, d'eau moins liée que précédemment. Le cas du gypse se présente comme un peu plus compliqué, parce que, comme l'avait déjà remarqué Ellis ([4]), les maxima apparaissent comme doubles. A notre avis, suivant les précédents de J. Cabannes et R. Aynard ([5]), il faut considérer non pas les molécules isolées, mais l'ensemble de 4 molécules contenues dans la maille cristalline.

En dehors des maxima d'absorption précédents, attribuables à la présence d'eau sous ses différentes formes, d'autres bandes que nous avons mesurées s'interprètent, suivant les indications déjà données pour certains minéraux par F. Matossi et O. Bronder ([6]), comme des combinaisons des vibrations de l'eau et de celles des radicaux silicate et sulfate. Il en est probablement ainsi pour les bandes des sulfates vers $1^{\mu},65$, vers 2,10 et $2^{\mu},21$; pour celles des silicates vers 2,06, 2,10, $2^{\mu},30$ (topaze); $2^{\mu},10$ (apophyllite); 2,10, $2^{\mu},22$ (heulandite); $2^{\mu},21$ (mésotype); 1,65, 2,16, $2^{\mu},32$ (muscovite).

SPECTROSCOPIE. — *Spectre continu de recombinaison de la molécule neutre d'oxygène.* Note ([1]) de Mme **Renée Herman** et M. **Louis Herman**, présentée par M. Jean Cabannes.

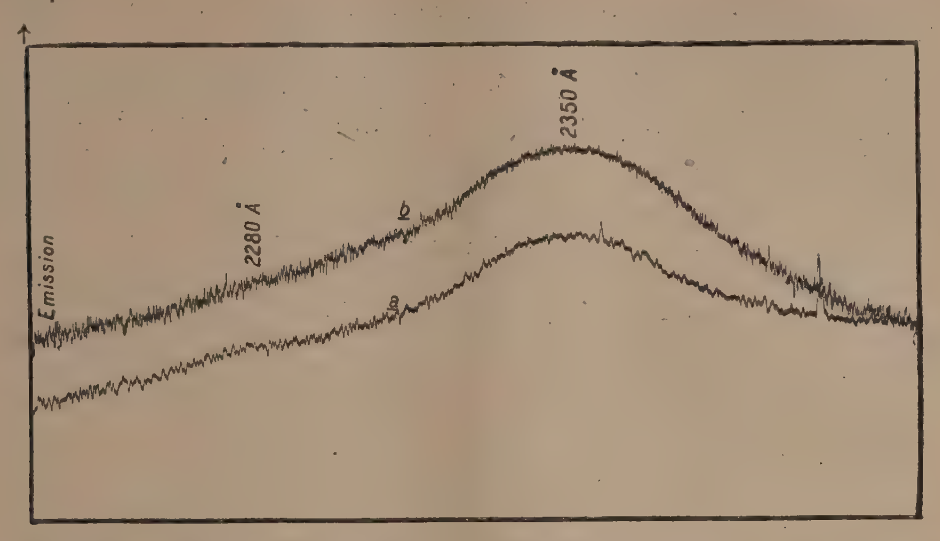
On sait que le spectre de la molécule neutre d'oxygène se compose surtout de bandes d'absorption, qui sont à l'origine de la dissociation photochimique en atomes neutres et excités. La recombinaison des atomes libres conduit à la formation d'états moléculaires excités instables et à l'émission, non pas de spectres de bandes, mais de spectres continus non quantifiés.

L'objet de la présente Note est de signaler, à titre d'exemple, une nouvelle transition conduisant à un tel spectre continu. Ce spectre a été obtenu par décharge électrique dans une atmosphère de xénon contenant un peu d'oxygène. Dans les conditions expérimentales précédemment décrites ([2]), on observe, dans l'ultraviolet proche, en dehors de raies de OI, un spectre continu relativement intense qui s'étend vers les courtes longueurs d'onde, à partir de 2430 Å. L'appareil dont nous disposons ne nous a pas permis de déterminer la limite de ce spectre continu vers les courtes longueurs d'onde. De toute façon il s'étend au delà de 2200 Å. Cette bande semble complexe, comme le montre l'enregistrement *a* de la figure : on a deux maxima d'intensité situés respectivement vers 2350 Å et 2280 Å environ. La position réelle de ce dernier maximum est incertaine par suite de sa superposition à la bande 2350 Å.

([4]) *Phys. Rev.*, **38**, 1931, pp. 693-698.
([5]) *Journ. de Phys.*, 8e série, **3**, 1942, pp. 137-145.
([6]) *Zeits. f. Phys.*, **111**, 1938, pp. 1-17.

([1]) Séance du 29 avril 1946.
([2]) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 492.

Ce spectre est assez nettement délimité du côté des grandes longueurs d'onde, vers 2430 Å.



En même temps que ce spectre, on observe une émission intense du spectre continu du xénon. Toutefois, lorsque la densité de courant diminue, le spectre continu de l'oxygène augmente d'intensité relative. La figure ci-dessus reproduit l'enregistrement de deux spectres d'intensités différentes obtenus dans ces conditions (sur l'enregistrement *b*, correspondant au spectre le plus intense, les maxima ne sont pas séparés). L'augmentation d'intensité relative du spectre continu de l'oxygène, lorsque la densité de courant décroît, montre que l'excitation est due à des chocs de *seconde espèce* et que ce spectre apparaît probablement en phosphorescence.

L'existence d'une limite du côté des grandes longueurs d'onde semble indiquer une transition entre un état supérieur instable et un état inférieur stable. Le processus le plus probable serait

$$\underbrace{O(^1S) + O(^1D)}_{11,24\,\text{eV}} \rightarrow \underbrace{O^2(B^3\Sigma_u^-) + h\nu}_{11,22\,\text{eV}}\ (\text{limite}).$$

Cette interprétation trouve une confirmation dans le spectre d'absorption observé dans l'ultraviolet extrême : Price et Collins ont en effet trouvé une faible absorption, limitée vers 1105 Å du côté des grandes longueurs d'onde ([3]). Si l'on admet que l'absorption s'effectue à partir de l'état fondamental $X(^3\Sigma_g^-, v = 0)$, cette limite coïncide bien avec l'énergie de $O(^1S) + O(^1D)$. Ainsi les atomes métastables ^1S et ^1D pourraient être formés en nombre égal par la dissociation photochimique résultant de l'absorption dans l'ultraviolet extrême; la recombinaison de ces atomes pourrait conduire alors à l'émission

([3]) W. C. PRICE et G. COLLINS, *Physical Review*, 48, 1935, p. 714.

du spectre continu, limité vers 2430 Å avec passage au niveau $B^3\Sigma_u^-$. Cette interprétation a l'avantage d'expliquer à la fois l'origine du spectre continu d'absorption et du spectre continu d'émission.

Suivant ce processus, on aurait alors trois transitions entre trois états différents, ce qui entraîne, comme on le sait, la violation de la règle des symétries ($g - u$) pour l'une de ces trois transitions. De plus, il y aurait deux transitions d'intercombinaison, les états moléculaires formés à partir des atomes ^1S et ^1D étant simples, tandis que les états B et X sont triples. Ce fait semble en accord avec la faible absorption limitée à 1105 Å, pour laquelle nous n'avons pas de mesures quantitatives, mais qui semble, d'après les données de Price et Collins, être plus de 1000 fois plus faible que les bandes d'absorption de Hopfield situées au-dessous de 1000 Å.

On pourrait également penser à une recombinaison de deux atomes $O(^3P)$, avec formation de l'état $X^3\Sigma_g^-$ et émission d'un spectre continu avec la même limite du côté des grandes longueurs d'onde. La possibilité de cette double interprétation vient de ce que la différence entre les énergies des états $(^1S + {}^1D)$ et $B^3\Sigma_u^-$ est très sensiblement égale à l'énergie de dissociation de l'état fondamental X. Il n'est pas certain, d'ailleurs, que les deux processus n'interviennent pas simultanément.

OPTIQUE. — *Régimes transitoires dans les résonateurs couplés.* Note de M. **Pierre Marié.**

La présente Note fait suite à notre Communication précédente [1] à laquelle on se reportera pour les notations et les équations de (1) à (12).

Dans le cas particulier où le nombre n des obstacles intermédiaires se réduit à l'unité, le système étudié se présente comme un ensemble de deux semi-réflecteurs non dissipatifs schématisés par des plans P_1 et P_2 placés en M_1 et M_2 symétriquement par rapport à P et dont les coefficients de réflexion et transmission communs sont τ' et ρ'. Considérons alors un train d'onde de durée $\chi/2$, χ étant le temps que met l'onde pour se propager de M_1 en M_2.

Désignons respectivement par $t_{j,m}$ et $r_{j,m}$ les intensités complexes des ondes qui se propagent dans un sens ou dans l'autre, avec $j = 1$, 0, 2, ou 3 selon que nous considérerons ces quantités au voisinage immédiat de P_1 du côté de P ou de l'autre, ou au voisinage immédiat de P_2 du côté de P ou de l'autre; l'indice m est relatif au temps t auquel nous considérons l'intensité, par définition m est le nombre entier tel que $m\chi \leq t < (m+1)\chi$.

Remarquons que $r_{2,m+1}$, par exemple, est constitué par la somme de la partie de $t_{1,m}$ qui a franchi P et a été réfléchie par P_2 et de la partie de $r_{2,m}$ qui a été

(1) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1039.

réfléchie successivement par P et P_2, ce qui s'écrit

$$r_{2,m+1} = \cos u' e^{i\nu'} . i \sin u e^{i(\nu+2\theta)} t_{1,m} + \cos u' e^{i\nu'} . \cos u e^{i(\nu+2\theta)} r_{2,m}.$$

C'est une relation de récurrence qui, associée à l'équation analogue en $t_{1,m+1}$, et compte tenu des conditions initiales

$$t_{1,0} = 1 \qquad t_{0,0} = r_{0,0} = r_{1,0} = t_{2,0} = r_{2,0} = t_{3,0} = r_{3,0},$$

conduit à

$$r_{2,m+1} = e^{iw} \text{ partie réelle de } [\cos u' e^{iu}]^m, \quad \text{avec } w = 2\theta + \nu + \nu',$$

ou, en écrivant les intensités effectives et non plus les intensités complexes, et en appelant ω la pulsation du train d'onde et u_0 la plus petite racine de l'équation $\sin u_0 = |\sin u|$, il vient

$$r_{2,m} = -|\cos u'|^m \cos m u_0 \sin \omega t = -\frac{1}{2}|\cos u'|^m [\sin(\omega t + m u_0) + \sin(\omega t - m u_0)],$$

$$t_{1,m} = \quad |\cos u'|^m \sin m u_0 \cos \omega t = \quad \frac{1}{2}|\cos u'|^m [\sin(\omega t + m u_0) - \sin(\omega t - m u_0)],$$

équations qui montrent que l'énergie passe d'une cavité à l'autre, en décroissant exponentiellement.

Pour avoir les équations classiques des circuits couplés, que l'on doit retrouver puisqu'il y a identité en régime permanent,

$$r_{2,m} = e^{-\frac{\omega t}{2S}} \cos \frac{k}{2} \omega t \sin \omega t = \frac{1}{2} e^{-\frac{\omega t}{2S}} \left[\sin\left(1 + \frac{k}{2}\right) \omega t + \sin\left(1 - \frac{k}{2}\right) \omega t \right],$$

il faut remplacer m par la variable continue t/χ, tenir compte de l'équation (9), remarquer que l'équation (10) est équivalente à $|\cos u'| = e^{-\frac{k\pi\gamma}{2S}}$ lorsque $|\cos u'|$ est voisin de l'unité, et considérer que $\chi\omega = k\pi\gamma$. Cette dernière condition permet de calculer la vitesse $\mathbf{v}$ du front d'onde. En effet, si V est la vitesse de phase, $\omega = 2\pi V/\lambda$ et $\chi = l/\mathbf{v} = K\lambda/2V$; donc $\chi\omega = K\pi V/\mathbf{v}$; d'autre part γ a été défini par l'équation

$$\frac{dF}{F} = -\frac{1}{\gamma} \frac{d\lambda}{\lambda} \qquad \text{donc } \gamma = -\frac{F}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial F} = V \frac{\partial \frac{1}{\lambda}}{\partial F},$$

d'où l'équation bien connue ([2])

$$\frac{1}{\mathbf{v}} = \frac{\partial \frac{1}{\lambda}}{\partial F}.$$

Ayant étudié l'évolution d'un signal bref, il est aisé d'étudier la transmission d'un signal ayant pour intensité la fonction unité, qui n'est autre qu'une suite

---

([2]) LOUIS DE BROGLIE, *Problème de propagation guidée des ondes électromagnétiques*, Paris, 1941, p. 41.

ininterrompue de signaux brefs qui se raccordent. Pour cela, il faut que la fréquence moyenne soit celle d'un résonateur qui correspond à

$$w = v + v' + 2\theta = K\pi.$$

Dans ces conditions, si $t_{0,m} = 1$ pour $m > 0$ et $t_{0,m} = 0$ pour $m < 0$,

$$t_{3,m} = \frac{\sin^2 u'}{\cos u'} e^{iu'} \quad \text{partie imaginaire de} \sum_{j=0}^{j=m} [\cos u' \, e^{iu}]^{j-1}.$$

Si, en sus des hypothèses déjà formulées, nous considérons $|\sin u|$ et $1 - |\cos u'|$ comme des infiniment petits de même ordre, et négligeons les termes d'ordre supérieur, nous serons conduits à l'expression de l'intensité transmise

$$t_{3,m} = e^{iu'} \frac{2kS}{1+(kS)^2} \left[1 - e^{-\frac{\omega t}{2S}} \left(\frac{\sin \frac{k}{2} \omega t}{kS} + \cos \frac{k}{2} \omega t \right) \right].$$

A un facteur constant près, cette formule est connue dans le cas des circuits couplés, la transmission ne sera intégrale pour t infini que si $kS = 1$ [voir équation (11)].

Dans le cas général où nous avons n obstacles identiques et où la condition de réflexion itérative est satisfaite par les obstacles terminaux, l'intensité du signal transmis en régime transitoire est représentée par une fonction de Bessel intégrale développable en série de fonction de Bessel rapidement convergente

$$|t_{n+1,s}| = 1 + nj\,i_n(s) = 1 - n \int_s^\infty \frac{j_n(x)}{x}\,dx = j_n(s) + 2 \sum_{t=0}^{t=\infty} j_{n+2t}(s) \qquad \text{avec } s = \Delta\omega t.$$

Ce résultat est valable pour la chaîne de circuits oscillants faiblement couplés si elle est fermée à ses extrémités sur son impédance itérative.

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Paramagnétisme et dichroïsme circulaire magnétique.* Note de M. **Roger Servant**, présentée par M. Aimé Cotton.

On sait que les liquides paramagnétiques présentent dans leur région d'absorption une *anomalie* de rotation magétique accompagnée de dichroïsme circulaire [1].

On peut en interpréter [2] les principales caractéristiques en étendant aux rotations *complexes* $\alpha - j\Psi$ (où α est le pouvoir rotatoire et Ψ l'ellipticité de la vibration émergente) les idées de Jean Becquerel et Ladenburg sur le pouvoir rotatoire paramagnétique. On retrouve en particulier l'égalité

---

(1) A. Cotton, *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 915; M. Schérer, *ibid.*, **195**, 1932, p. 950.

(2) R. Servant, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 480; *Journal de Physique*, **6**, 1945, p. 328.

approximative de l'ellipticité maximum et de la différence des rotations magnétiques maximum et minimum observées.

Mais ce résultat n'est encore qu'une vérification indirecte de l'origine paramagnétique des anomalies, et il restait à voir si l'ordre de grandeur du dichroïsme circulaire magnétique à la température ordinaire est bien compatible avec cette interprétation. Le calcul suivant permet une réponse affirmative :

Soient $\varkappa_m$ l'indice d'extinction au centre de la bande, Ψ_m l'ellipticité maximum. On peut montrer que

$$\frac{F_- - F_+}{F} = \frac{\lambda \Psi_m}{\pi l \varkappa_m}, \tag{1}$$

où F_-, F_+ et F sont les nombres d'oscillateurs fictifs de Ladenburg par centimètre cube, λ la longueur d'onde et l l'épaisseur de cuve employée. Exprimant F_-, F_+ et F, on trouve finalement

$$\mu = \frac{3kT\Psi_m}{lHK_m}, \tag{2}$$

où μ est le moment magnétique de chacun des oscillateurs fictifs associés à la bande d'absorption, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, H l'intensité du champ magnétique, K_m le coefficient d'absorption maximum.

Appliquons la formule précédente aux diverses solutions pour lesquelles on connaît à la fois la rotation, le dichroïsme circulaire magnétique ([1]) ([3]) et l'absorption ([4]).

Sulfate de cobalt. — Pour une solution aqueuse contenant $0^g,0438$ de cobalt par centimètre cube, $T = 292°$K., $l = 0^{cm},4$, $H = 50\,000$ gauss, on a $K_m = 5,3$ et $\Psi_m = 1°,9/2$. Comme $k = 1,38.10^{-16}$, il vient $\mu = 1,89.10^{-20}$, soit $\mu = 2,04\,\mu_B$, μ_B désignant un magnéton de Bohr.

Pour une solution aqueuse contenant $0^g,113$ de cobalt par centimètre cube, $H = 50\,000$ gauss, $T = 290°$K., $l = 0^{cm},2$, $K_m = 12,2$, on a $\Psi_m = 2°,3/2$, d'où $\mu = 2,13\,\mu_B$.

Nitrate de cobalt. — Pour une solution aqueuse contenant $0^g,0643$ de cobalt par centimètre cube, $H = 50\,000$ gauss, $l = 0^{cm},4$, $T = 293°$K., on a $K_m = 7,7$ et $\Psi_m = 2°,6/2$. On en déduit $\mu = 1,93\,\mu_B$.

Chlorure de cobalt. — Pour une solution aqueuse contenant $0^g,0704$ de cobalt par centimètre cube, $H = 50\,000$ gauss, $l = 0^{cm},2$, $T = 292°$K., on a $\Psi_m = 1°,5/2$ et $K_m = 8,2$. On en déduit $\mu = 2,08\,\mu_B$.

Ainsi les valeurs trouvées pour le moment magnétique des oscillateurs de Ladenburg associés à la bande d'absorption 5100 Å sont *très concordantes* et très voisines ici de *deux* magnétons de Bohr (alors que le moment *total* de

---

([3]) M. SCHÉRER et CORDONNIER, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1724.

([4]) P. BARCHEWITZ, *Revue d'Optique*, 13, 1934, p. 167.

chaque ion cobalt est de l'ordre de $5\mu_B$). Ce résultat est à rapprocher tout à fait de celui obtenu dans une autre voie par J. Becquerel et de Haas sur la tysonite (étudiée à très basse température dans sa région de transparence).

Dans ce calcul le facteur $(F_- - F_+)/F$ égal aussi à $(f_- - f_+)/f$, (f_-, f_+ et f désignant les *forces* des oscillateurs fictifs de chaque ion) joue un rôle fondamental, analogue à celui du facteur de dissymétrie pour la rotation naturelle. Il pourrait, pour cette raison, être appelé *facteur d'activité paramagnétique*. On peut le calculer au moyen de la formule (1). Pour $H = 50\,000$ gauss, $T = 290°$K. et la bande 5100 Å, il est sensiblement égal à 3.10^{-2}, quel que soit le sel de cobalt, tandis que f est voisin de $1,1.10^{-4}$.

D'autre part la formule (2) ne fait intervenir que le dichroïsme. C'est là un gros avantage sur les formules applicables dans les régions de transparence où, à la température ordinaire, on est obligé de tenir compte non seulement des actions des autres bandes paramagnétiques, mais encore des rotations diamagnétiques du solvant et de l'anion auquel l'ion paramagnétique est associé, ces différentes corrections étant très difficiles à évaluer exactement.

L'extension de la théorie aux anomalies de rotation paramagnétique et aux ellipticités qui les accompagnent semble donc, dès maintenant, présenter un grand intérêt à ces différents points de vue.

MAGNÉTOPHOTOPHORÈSE. — *Mouvements en hélice dans la photophorèse longitudinale et transversale* (1). Note (2) de M. **Félix Ehrenhaft**.

La Communication suivante décrit des observations nouvelles sur des mouvements photophorétiques de particules suspendues dans des gaz et ayant six degrés de liberté. On a pu faire des microphotographies de ces mouvements en employant la lumière solaire concentrée par une lentille achromatique. Les particules étaient mises en suspension dans une cuve de verre de section carrée de 1^{cm^2}. On pouvait appliquer un champ uniforme, soit électrique, soit magnétique, dirigé verticalement, ou bien un champ magnétique uniforme dirigé horizontalement. Ces champs pouvaient être interrompus, ou bien chargés de sons, à des intervalles de temps connu. On a employé, soit des particules réfléchissant la lumière, comme Au, Ag, Cu etc., soit absorbantes, comme C. On a utilisé aussi des gouttelettes de divers liquides et des substances fluorescentes et phosphorescentes. Il existe (3) des particules se rapprochant de la source lumineuse (photophorèse longitudinale négative) et des particules s'éloignant de la source (photophorèse longitudinale positive).

---

(1) Version abrégée et modifiée de Notes envoyées le 22 novembre 1945.

(2) Séance du 8 avril 1946.

(3) Voir Ehrenhaft, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 263; *Annales de Physique*, 13, 1940, p. 151.

Les faits nouveaux constatés sont les suivants :

1° Ces particules décrivent des mouvements en hélice, régulièrement espacés, le rayon de l'hélice étant 50 fois celui de la particule, et le nombre des tours allant jusqu'à 150 par seconde dans un gaz à la pression atmosphérique.

2° Il existe des particules dont le mouvement est *perpendiculaire* au rayon lumineux, vers le haut et vers le bas (photophorèse transversale). Le fait nouveau consiste en ce que ces mouvements se produisent aussi en hélices.

Nous ne décrirons que l'action d'un champ magnétique horizontal parallèle à la propagation de la lumière.

On observe des particules dont les mouvements en hélice sont dirigés dans le sens de la propagation de la lumière ou bien dans le sens opposé. Le diamètre des spires de l'hélice varie. Il devient par exemple plus grand, parfois cinq fois, sous l'influence d'un champ magnétique uniforme appliqué du dehors. Lorsqu'on supprime le champ magnétique, le diamètre du mouvement en hélice redevient celui qu'il était auparavant. La microphotographie n° 1 ([4]) fait voir le mouvement horizontal d'une particule de fer dont le



Fig. 1.

rayon est à peu près de $1,5.10^{-5}$ cm sous l'action d'un faisceau lumineux dirigé, sur les photographies, de gauche à droite. L'exposition photographique totale de la particule dura une seconde. Au début la particule se déplaçait sous l'action de la lumière seule; ensuite on appliqua pendant une demi-seconde un champ magnétique de 50 gauss, parallèle au faisceau lumineux; enfin, pendant le reste de la seconde ce ne fut que la lumière seule qui intervint. Pendant la demi-seconde où le champ agit, la particule décrivait une hélice dont le diamètre était de $2,7.10^{-3}$ cm, tandis que la distance moyenne entre le nombre approximatif de 7 tours consécutifs fut de $1,4.10^{-3}$ cm ([1]). La composante horizontale de la vitesse photophorétique sans l'application d'un champ magnétique est approximativement de $1,1.10^{-2}$ cm/sec, tandis que sous l'influence dudit champ magnétique elle est de 2.10^{-2} cm/sec.

([1]) Sous l'influence du champ magnétique les hélices montrent un diamètre 5 fois plus grand.

L'effet produit par le champ magnétique appliqué horizontalement sur les particules en mouvement hélicoïde dans des spires perpendiculaires au rayon lumineux est le suivant : Ces particules sont déviées horizontalement par l'application du champ magnétique homogène horizontal. En renversant ce champ elles se retournent et vont dans la direction horizontale opposée; en interrompant le champ, les particules reprennent leur mouvement en hélice perpendiculairement au sens du rayon. Ceci peut se voir sur la photogaphie n° 2



Fig. 2.

où, pendant le premier quart de la seconde aucun champ n'est appliqué, tandis que pendant le deuxième un champ de 83 gauss est appliqué au sens Nord-Sud; le troisième quart de la seconde montre la particule sous l'influence d'un champ Sud-Nord; le dernier quart la montre en mouvement vertical.

La photographie n° 3 montre deux particules en mouvement en hélices vertical, faisant à peu près 12 tours (au diamètre approximatif de 3.10^{-3}cm), pendant un quart de seconde, sans aucun champ magnétique (photophorèse transversale). Pendant le deuxième et le troisième quart nous voyons également le mouvement en avant et en arrière. La même photographie montre aussi des particules en mouvement hélicoïde horizontal (photophorèse longitudinale), dont quelques-unes en dehors du plan du foyer.

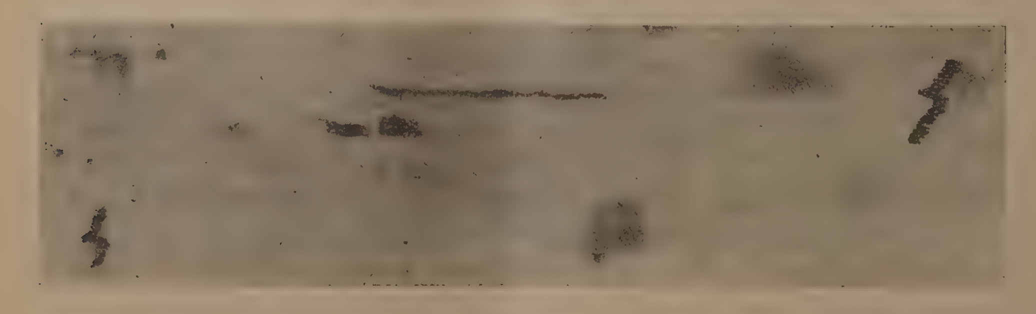


Fig. 3.

Sous l'action de la lumière solaire, toutes les gouttelettes d'une solution aqueuse de chlorophylle sont attirées par le Soleil, mouvements en hélice). Des gouttelettes d'eau distillée de la même grandeur ne sont pas du tout affectées

par la lumière, tandis que des gouttelettes de vert brillant sont en partie attirées, en partie repoussées par le même rayon lumineux (mouvements en hélices). Par application d'un champ magnétique homogène de 83 gauss pendant le mouvement en hélice des gouttelettes de chlorophylle vers le Soleil, le diamètre des spires augmentait (de 5 fois et même plus). Le diamètre initial des spires était déjà 25 fois plus grand que le diamètre de la gouttelette.

L'auteur renversa le mouvement de quelques-unes de ces gouttelettes de chlorophylle en appliquant un champ magnétique homogène. Il a été aidé dans ces expériences par M. Richard Whitall et Mme Lily Rona-Ehrenhaft.

RAYONS X. — *Formation de cratères sur les anticathodes des tubes à rayons* X. Note de M. **Stanislas Goldsztaub**, présentée par M. Aimé Cotton

En faisant tomber un pinceau intense d'électrons de 25 kV sur un globule d'étain qui avait été préalablement fondu à l'air, j'ai constaté la formation rapide d'un cratère profond dans le globule. La formation de ce cratère était accompagnée de projection de particules métalliques sous forme d'une gerbe. La température s'élevant rapidement et le globule s'étant liquéfié, sa surface est devenue parfaitement lisse, acusant la forme du ménisque sur lequel on remarquait le point d'impact brillant d'électrons.

Après arrêt du faisceau électronique, on laisse la goutte d'étain se solidifier dans le vide en un globule lisse. Si l'on recommence alors l'expérience, en envoyant à nouveau les électrons, on constate que l'étain se liquéfie sans la moindre projection, ni formation de cratère.

On en déduit que ce sont les gaz occlus dans le métal qui sont responsables de la formation de cratères dans les anticathodes des tubes à rayons X. En effet des pastilles de fer et de cuivre fondues préalablement sous vide ont pu être, par la suite, amenées jusqu'à la fusion locale par bombardement électronique sans formation de cratère.

Dans la construction des tubes *scellés* à rayons X, on prend bien la précaution de dégazer, par chauffage sous vide, toutes les pièces métalliques placées à l'intérieur du tube, afin d'éviter tout dégagement gazeux en cours de fonctionnement. Aussi on n'observe pas de cratère dans les anticathodes de ces tubes, mais une fusion locale en cas de surcharge. On ne prend pas ces précautions, en général, dans le cas des tubes *démontables*; il y a cependant intérêt à dégazer très soigneusement le métal qui constitue l'anticathode, et la fusion par bombardement cathodique sous vide en est un moyen de choix.

PYROTECHNIE. — *A propos des luminosités de détonation.* Note [1] de M. **Henri Muraour**, présentée par M. Albert Michel-Lévy.

Ahrens (*Zeitschrift für das gesamte Schiess und Sprengstoff Wesen*, 38, nov. 1943, p. 175) a publié deux photographies qui nous paraissent présenter un intérêt particulier. Ces photographies ont été obtenues en enregistrant, dans l'obscurité, la détonation de deux cartouches d'explosif : une cartouche cylindrique (*fig.* 1), une cartouche à section carrée (*fig.* 2). L'axe de l'objectif était

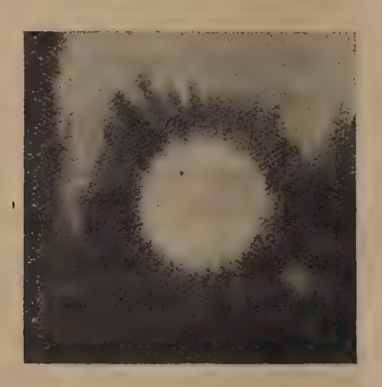


Fig. 1.



Fig. 2.

placé dans le prolongement de l'axe de la cartouche, l'extrémité visée étant celle opposée au détonateur. Alors que, pour la cartouche cylindrique, on observe une répartition uniforme de la luminosité, dans le cas de la cartouche à section carrée la photographie enregistre une luminosité en forme de croix. L'auteur admet que ces luminosités ont pour origine les gaz de l'explosion qui seraient émis normalement aux faces de la cartouche. Cette explication nous paraît tout à fait erronée. Comme nous l'avons en effet montré dans une longue série d'expériences, exécutées en collaboration avec M. A. Michel-Lévy, les luminosités qui accompagnent la détonation des explosifs brisants ont pour origine principale l'onde de choc et non les produits de l'explosion [2].

Pour comprendre les aspects observés sur les photographies 1 et 2 il faut se reporter à un travail publié par Demougin, dans le *Mémorial de l'Artillerie Française* (9, 1930, 4e fascicule, p. 961).

Dans ce travail l'auteur a étudié les phénomènes de réfraction et de

---

(1) Séance du 29 avril 1946.

(2) C'est à l'inflammation au contact de l'air des produits de l'explosion ($CO + H_2$) qu'il faut attribuer les nuages lumineux visibles sur les photographies.

diffraction dans la propagation des ondes explosives. La figure 3, extraite du travail de Demougin, montre la répartition théorique de l'onde de choc autour d'une cartouche de section carrée. On voit que les angles de la cartouche sont

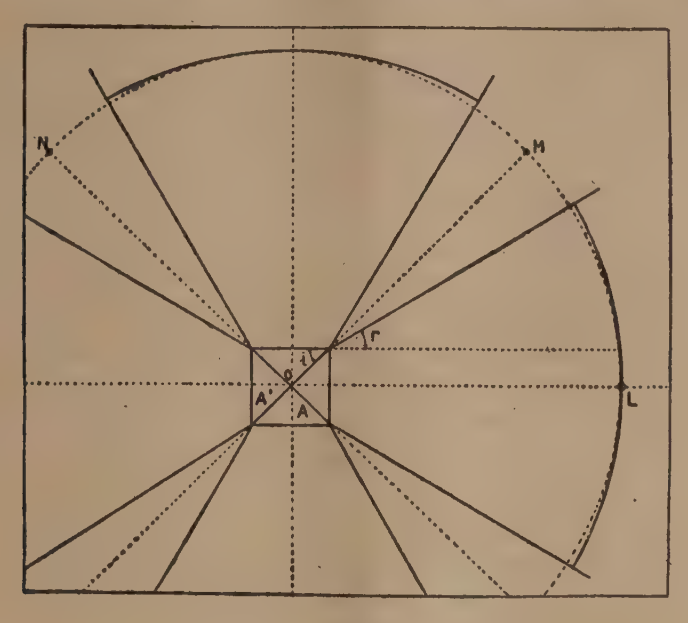


Fig. 3.

des angles morts. Cette déduction théorique est en accord avec le fait, observé par Burlot, que les effets mécaniques (écrasements de crushers) sont beaucoup plus faibles dans les angles morts, en M ou en N par exemple, que normalement aux faces de la cartouche. Dans ce dernier cas et toutes choses égales d'ailleurs, l'écrasement est plus grand pour la cartouche à section carrée que pour la cartouche cylindrique. Cette répartition dissymétrique autour d'une cartouche à section carrée explique très bien, d'après nous, la luminosité en forme de croix enregistrée par Ahrens. L'onde de choc s'affaiblissant latéralement, la luminosité doit être plus intense au centre; elle doit donc prendre une forme en fer de lance qui est bien celle qui a été observée.

Les photographies publiées nous paraissent apporter à la fois la confirmation de la théorie que nous avons formulée, en collaboration avec A. Michel-Lévy, et la confirmation des déductions théoriques de Demougin.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la détermination des poids des différentes formules mésomères dans quelques systèmes conjugués.* Note de M. **Bernard Pullman.**

Nous donnons ci-après les poids relatifs des différentes classes de formules mésomères dans les séries des phénylbenzènes et des phényléthylènes.

Le calcul des poids a été fait en utilisant pour chaque molécule l'équation séculaire et la valeur du niveau fondamental donné par Pauling et Sherman [1].

Dans la série des éthylènes phénylés, on a désigné par K les formules kékuléennes, M les formules monoexcitées non conjuguées, C les formules monoexcitées conjuguées avec conjugaison entre la liaison éthylénique et un noyau phényle, CC les formules monoexcitées conjuguées avec conjugaison entre deux noyaux phényles.

Dans la série des benzènes phénylés, les mêmes notations désignent : K les formules kékuléennes, M les formules monoexcitées non conjuguées, C les formules monoexcitées conjuguées avec conjugaison entre deux cycles adjacents, CC les formules monoexcitées conjuguées avec conjugaison entre deux cycles non adjacents.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

	K.		M.		C.		CC.	
	%		%		%		%	
Biphényl	27	(4)	63	(12)	10	(9)	–	
Ortho-diphénylbenzène	1,5	(8)	84	(36)	13,5	(36)	1	(9)
Méta- »	3	(8)	82,5	(36)	14,5	(36)	–	
Para- »	0	(8)	82	(36)	17	(36)	1	(9)
1.3.5-triphénylbenzène	26,5	(16)	60,5	(96)	13	(108)	–	
Styrolène	70	(2)	19	(3)	11	(3)	–	
Diphényléthylène (stilbène)	19	(4)	53	(12)	25	(12)	3	(9)
Isostilbène	11	(4)	60	(12)	29	(12)	–	
Triphényléthylène	6	(8)	70	(36)	21	(36)	3	(36)
Tétraphényléthylène	21	(16)	54	(96)	22,5	(96)	2,5	(144)

Les nombres entre parenthèses sont les nombres de formules de chaque classe.

Il est intéressant de remarquer que, dans la série des polyphényles, les poids des trois diphénylebenzènes, qui ont sensiblement les mêmes nombres de formules de chaque catégorie, sont presque identiques; l'influence de la position du substituant phényle est donc en première approximation négligeable.

Les poids du triphénylebenzène sont sensiblement les mêmes que ceux du biphényle, ce qui semble indiquer qu'une répartition symétrique des substi-

---

[1] *Journal of Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 679.

tuants produit une saturation électronique du noyau. Le même phénomène se présente pour le stilbène et le tétraphényléthylène.

Il faut aussi remarquer la variation brusque des poids du styrolène au stilbène, due à l'adjonction d'un second phényle.

La connaissance de ces poids permet de construire pour les molécules considérées des diagrammes moléculaires analogues à ceux employés pour les cycles condensés, et le calcul de la répartition électronique dans les substances étudiées permet en particulier de déterminer l'effet du substituant phényle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le mécanisme de la décomposition de l'eau oxygénée en milieu alcalin.* Note (¹) de M. **Paul Pierron**.

Les conclusions tirées des quatre études ou observations suivantes permettent d'expliquer le mécanisme de la décomposition de l'eau oxygénée en milieu alcalin.

1° *Étude de l'influence de la nature du métal de la base sur la vitesse de cette décomposition.* — Pour accuser les différences observées, il faut opérer en milieu concentré (1^{mol} H_2O; $0^{mol},045$ H_2O_2; base entre 0^{mol} et $0^{mol},25$). Si l'on dilue 10 fois, on a les mêmes conclusions, quoique moins nettement établies. On observe (*fig.* 1) que la vitesse augmente quand on passe de Li OH à Ba(OH)₂ à NH_4OH, avec des différences plus accusées à 20° qu'à 60°.

2° *Évolution en présence d'ammoniaque.* — Elle est très rapide (*fig.* 1), mais l'addition de chlorure ou de nitrate d'ammoniaque la ralentit fortement; exemple : la vitesse de décomposition d'une solution contenant $0^{mol},003$ de NH_3 (H_2O_2 et H_2O comme ci-dessus) est réduite au quart par addition de $0^{mol},1$ de NH_4Cl.

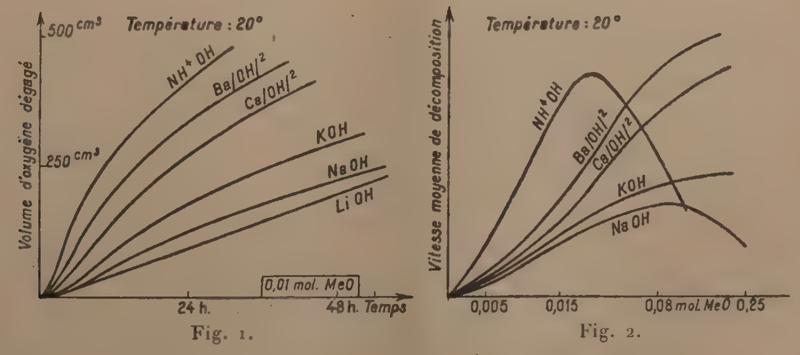


Fig. 1. Fig. 2.

Vitesse de décomposition de H_2O_2 en présence de diverses bases.

L'addition de soude ralentit encore davantage; exemple : $0^{mol},003$ de NH_4OH donne une décomposition 7 fois plus vive que la quantité la plus active de soude.

(¹) Séance du 1ᵉʳ avril 1946.

Or l'addition à cette solution de $0^{mol},015$ de NaOH supprime totalement l'activité de l'ammoniaque, la vitesse étant la même que si la soude était seule.

Ces deux faits montrent que l'ammoniaque cesse d'être un agent de décomposition si l'on supprime ou diminue son ionisation. Ce rôle est donc lié à la possibilité qu'a l'eau oxygénée, acide très faible, de donner des sels : MeOOH ou MeOOMe, avec la base. L'existence de ces sels a été démontrée, notamment en milieu sodique ([2]).

3° *Propriété réductrice de ces sels : elle est doublement démontrée.* — *a.* Chimiquement, ils noircissent l'oxyde mercurique jaune avec libération de mercure de façon d'autant plus active que le rapport alcalis/H_2O_2 est plus fort. Exemple : $0^g,5$ de HgO ajouté à 1^{mol} H_2O et $0^{mol},05$ H_2O_2 libère $0^g,25$ de Hg s'il y a $0^{mol},25$ de NaOH (sel NaOONa), et $0^g,08$ de Hg s'il y a $0^{mol},015$ de NaOH (sel HOONa); sans alcalis HgO reste intact; à 60° la réduction est encore plus active.

Pour des quantités équivalentes d'une base plus lourde, la réduction à 20° est plus forte qu'avec la soude (10 % d'augmentation avec la chaux et 15-20 % avec la baryte).

b. Électrochimiquement. L'étude potentiométrique à 60° de la chaîne

$$\begin{array}{r|c|c|l} \text{Pt platiné} & H_2O\ 1^{mol} & H_2O\ 1^{mol} & \\ +\,H & NaOH\ 0^{mol},02 & NaOH\ 0^{mol},02 & Pt \end{array}$$

donne V = 0,85 volt; elle donne V = 0,84 en remplaçant NaOH par SO_4H_2.

Si l'on ajoute à droite $0^{mol},045$ H_2O_2 (sel HOONa), V tombe rapidement à 0,350, pour remonter à 0,85 quand le dégagement d'oxygène a cessé. Ce minimum atteint 0,250 quand on opère en présence de $0^{mol},25$ de NaOH (sel symétrique NaOONa). Il est à peine perceptible, V 0,80, quand on opère en présence d'acide sulfurique (HOOH).

4° Quand on prépare les mélanges eau-oxygénée-alcalis, le dégagement ne se produit pas aussitôt, il y a une période d'inhibition de la réaction (*fig.* 1).

Une solution en cours d'évolution semble contenir un autocatalyseur; sa vitesse est deux ou trois fois plus vive à concentration égale en H_2O_2 qu'une solution récemment en évolution.

Tous ces faits s'expliquent ainsi : Les sels dont nous venons de souligner les propriétés réductrices agissent sur les molécules oxygénées du milieu (H_2O_2) suivant la réaction

$$2\,MeOOMe + O \rightarrow Me_2O + MeOOOOMe \rightarrow MeOOMe + O_2$$

que la faible activité des molécules d'eau oxygénée rend très lente (inhibition du début). L'oxygène naissant libéré ici, extrêmement actif, est l'autocatalyseur

([2]) CALVERT, *Z. phys. Chem.*, 38, 1901, p. 522.

prévu plus haut; c'est lui qui poursuit la réaction en la rendant beaucoup plus vive.

Conséquences. — La vitesse de réaction sera d'autant plus grande que le sel MeOOH ou MeOOMe sera plus réducteur; il le sera d'autant plus qu'il sera plus fragile (Me plus lourd, température plus élevée; assez d'alcalis pour avoir le sel symétrique plus fragile que l'autre).

Le rôle ralentisseur que j'ai observé dans tous les cas de la soie, la laine, la cellulose est dû à l'absorption par ces corps de l'oxygène naissant.

Le rôle accélérant des oxydes métalliques (très peu basiques et donc incapables de donner un sel) est dû à leur peroxydation par l'oxygène naissant. Ce peroxyde en perpétuelle reformation se substitue à l'oxygène dans la réaction, en l'activant d'autant plus que les conditions précédentes sont mieux réunies.

La libération d'oxygène naissant par l'action des corps réducteurs sur H_2O_2 s'explique par la formation intermédiaire d'un suroxyde jouant le même rôle. Ce suroxyde intermédiaire instable a été noté maintes fois dans les oxydations (du sulfate ferreux, de l'hydrogène etc.).

Le rôle stabilisant des acides est dû à l'élimination de toute trace de sel de l'acide HOOH.

CHIMIE MINÉRALE. — *Acétates acides et acétochlorures de zinc.* Note [1] de Mlle **Marinette Gerbault.**

Acétate de zinc à 1/2 molécule d'acide acétique. — Je l'ai obtenu par l'action d'un excès d'anhydride acétique sur l'acétate de zinc à $2H_2O$, dans le vide à 50° ou à la pression atmosphérique à 80° ou 138°. C'est un corps blanc cristallisé en baguettes (*fig.* 1) et dont l'analyse donne la formule $(CH_3CO_2)_2Zn$, $1/2\,CH_3CO_2H$ à 0,3 % près. Il est soluble dans l'eau, d'où par évaporation on ne recueille que l'acétate de zinc à $2H_2O$; de même l'humidité le transforme en acétate à $2H_2O$ en 21 jours, résultat trouvé à 0,4 % près. Mais la solution préparée fraîchement, traitée par un excès d'alcool, laisse déposer par évaporation un acétate à la fois acide et hydraté $(CH_3CO_2)_2Zn$ $1/2\,CH_3CO_2H$, $1/2\,H_2O$, formule exacte à 6 %. Traité par l'alcool absolu, l'acétate de zinc à $1/2\,CH_3CO_2H$ sec se dissout à raison de 0,054 molécule au litre, le reste fixe lentement 1/2 molécule d'alcool : l'analyse donne $(CH_3CO_2)Zn$, $1/2\,CH_3CO_2H$, $1/2\,C_2H_5OH$ à 0,8 % près. Dans l'éther la solubilité est 0,007 molécule, et l'on peut retirer le composé $(CH_3CO_2)_2Zn$, $1/2\,CH_3CO_2H$, $1/4\,C_4H_{10}O$ à 0,7 % près. Dans l'acide acétique la solubilité de l'acétate de zinc à $1/2\,CH_3CO_2H$ est de 0,012 molécule au litre, et il se transforme en

(1) Séance du 8 avril 1946.

acétate de zinc anhydre déjà trouvé par Peter et de Rochefontaine ([2]), par une méthode un peu différente.

Acétate de zinc anhydre $(CH_3CO_2)_2Zn$. — Je l'ai retrouvé par l'action de l'anhydride acétique soit sur l'hydroxyde de zinc sec pendant 4 heures à 138°, soit sur l'acétate de zinc à $2H_2O$ pendant 27 jours à 10°. L'analyse donne la formule de $(CH_3CO_2)_2Zn$ à 0,5 % près; c'est un corps blanc cristallisé en prismes hexagonaux (*fig.* 2). Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude en se tranformant en acétate de zinc à $2H_2O$; si la solution fraîche est traitée par un excès d'alcool absolu, l'évaporation laisse cristalliser un acétate de zinc à $1H_2O$, non encore signalé (*fig.* 3), formule

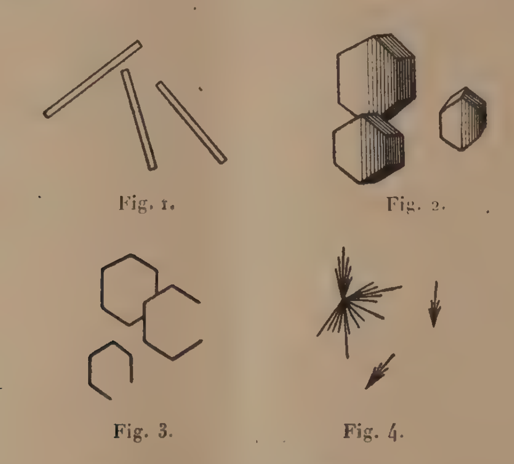


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

connue à 0,8 % près. Laissé 15 jours dans une atmosphère saturée d'humidité, l'acétate de zinc anhydre se transforme en acétate de zinc à $2H_2O$. La solubilité de l'acétate de zinc anhydre est de 0,027 molécule dans l'alcool absolu, de 0,0027 molécule dans l'éther et de 0,016 molécule dans l'acide acétique, dans 1 litre de solution.

Chlorures de zinc à molécules d'acide acétique. — A. W. Davidson et W. Chappell ([3]) ont constaté l'existence de deux nouveaux sels doubles $Cl(CH_3CO_2)Zn$ et $Cl(CH_3CO_2)Zn, Cl_2Zn$; j'ai retrouvé le premier et j'ai mis en évidence l'existence d'un autre chlorure à molécules d'acide acétique, $Cl_2Zn, 3/2\,CH_3CO_2H$.

Chlorure de zinc à 3/2 molécule d'acide acétique. — Je l'ai obtenu en faisant agir, très rapidement à 120°, un excès de chlorure d'acétyle sur l'acétate de zinc à $2H_2O$, c'est un corps blanc jaunâtre en grains, dont l'examen microscopique révèle des aiguilles groupées (*fig.* 4); l'analyse de ce corps conduit à la formule de $Cl_2Zn, 3/2\,CH_3CO_2H$ avec une précision d'environ 0,3 %. Il est

---

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, **42**, 1884, p. 574.

([3]) *Bull. Soc. Chim.*, **61**, 1939, pp. 2164-2167.

soluble dans l'eau, dans laquelle il se transforme en chlorure de zinc; l'addition d'alcool absolu n'empêche pas cette transformation qui se produit également en atmosphère saturée d'humidité. Le chlorure de zinc à $3/2\,CH_3CO_2H$ est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et l'acide chlorhydrique, en donnant du chlorure de zinc qui s'hydrate dès qu'il est au contact de l'air.

Acétochlorure de zinc. — Je fais agir, très rapidement à 120°, un grand excès de chlorure d'acétyle, soit sur l'hydroxyde de zinc, soit sur l'oxyde de zinc, et j'obtiens un corps blanc en grains, qui semble très cristallisé en aiguilles et dont l'analyse donne la formule $(Cl, CH_3CO_2)\,Zn$ à 0,7 % environ. L'acétochlorure de zinc est soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique; l'analyse des résidus conduit à l'acétochlorure avec une précision d'environ 0,8 %. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique en se transformant en chlorure de zinc qui *s'hydrate très vite.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la sulfonation du naphtalène. Étude des vitesses de sulfonation et de désulfonation intéressant les dérivés trisulfonés.* Note de M. **Robert Lantz**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons montré précédemment ([1]) l'intérêt de la mesure des vitesses de réactions dans l'étude des phénomènes complexes qui se produisent au cours des sulfonations. Nous avons déjà examiné à ce point de vue la sulfonation du naphtalène ou de ses dérivés monosulfonés et la désulfonation de ces derniers et des acides disulfoniques. Nous avons poursuivi notre travail en déterminant les vitesses de sulfonation des différents acides disulfoniques et la vitesse de désulfonation de l'acide trisulfonique 1.3.6. Les expériences ont été conduites de façon analogue à celles concernant les dérivés moins sulfonés ([1]) en utilisant les procédés de dosage déjà décrits ([2]).

En opérant en présence d'acide sulfurique dont le titre varie entre 93,8 et 102,9 % ([3]), on trouve que les quatre acides disulfoniques essayés se resulfonnent avec des vitesses relativement peu différentes. Par exemple les quantités sulfonées dans des opérations simultanées, effectuées en une demi-heure à 140° avec l'acide contenant 99,6 % de SO_4H_2, sont respectivement de 13,1, 5,9, 8,5 et 18,2 % pour les isomères 1.6, 2.6, 2.7 et 1.5.

L'augmentation de ces vitesses avec l'accroissement de la concentration sulfurique est considérable, surtout lorsque celle-ci est voisine de 100 %. Ainsi à 100°, alors que l'on sulfone 6,8 % d'acide 1.6 en 6 h. 20 m. avec l'acide à 99,6 %, on en sulfone 14,7 % en 21 minutes avec l'acide à 100,5 %; pour

---

([1]) R. Lantz, *Bull. Soc. Chim.*, **2**, 1935, p. 2092: **12**, 1945, p. 254.

([2]) R. Lantz, *ib.*, **12**, 1945, p. 245.

([3]) Les titres sulfuriques indiquent la quantité de SO_4H_2 qui existerait si l'on diluait avec de l'eau.

une même durée, la quantité sulfonée devient donc 39 fois plus grande. Le coefficient d'augmentation de la vitesse, calculé pour un accroissement conventionnel de concentration de 2 %, est donc alors d'un ordre de grandeur supérieur à 1000. On sait que le coefficient correspondant pour l'acide β-naphtalène-sulfonique n'est que de 2 lorsque le titre est voisin de 70-75 % et de 5 lorsqu'il atteint 97 %. Il semble, conformément à une hypothèse que nous avons formulée antérieurement ([4]), qu'en première approximation cette différence est due, non pas au changement de nature du produit que l'on sulfone, mais à la variation considérable de la quantité de SO_3 libre qui se trouve en équilibre dans les acides de toutes concentrations, cet anhydride étant l'élément actif de la sulfonation.

Les vitesses de sulfonation précédentes sont beaucoup plus petites que celles qui correspondent aux acides monosulfoniques. Ainsi, à 154° en 30 minutes, avec un acide à 98,4 %, les acides disulfoniques se sulfonnent, suivant l'isomère, à raison de 8 à 21,5 %, alors que c'est à 20° seulement, avec l'acide de titre voisin 98,2 %, que la quantité sulfonée d'acide β-naphtalène-sulfonique est du même ordre de grandeur : 18 % en 5 minutes ([5]). En utilisant le coefficient de température approximatif, 2,5 pour 10°, trouvé antérieurement ([5]) pour la sulfonation de ce dernier corps, on calcule facilement qu'à la même température elle serait plusieurs centaines de milliers de fois plus rapide que celle des premiers.

Il existe d'ailleurs un rapport du même ordre de grandeur entre les vitesses des sulfonations des acides tri- et disulfoniques. On peut le constater en effectuant un calcul semblable au précédent, basé sur le fait qu'à 162°, avec de l'acide sulfurique à 102,9 %, les acides trisulfoniques 2.4.6 et 1.3.5 sont sulfonés respectivement à raison de 27 et 28 % en 40 minutes et de 78 et 66 % en 4 heures, alors que les acides disulfoniques 1.6 et 2.7 donnent déjà à 27° en 1 heure 20 min. des sulfonations s'élevant respectivement à 13,3 et 15,6 %.

La vitesse de désulfonation de l'acide trisulfonique 1.3.6 se comporte comme celle des dérivés moins sulfonés ([6]) : elle augmente avec la concentration sulfurique du milieu réactionnel. A 180° pendant 1 heure 30 minutes, les quantités désulfonées sont respectivement de 13,2; 24,7 et 30,7 % avec des acides contenant 75,8, 82,0 et 87,6 % de SO_4H_2. Avec les acides plus concentrés, ces quantités diminuent, très probablement par suite de resulfonations; nous montrerons cependant, dans une Note ultérieure, que la vitesse de désulfonation réelle doit certainement décroître à partir d'un titre sulfurique plus élevé.

On constate aussi que la vitesse de désulfonation du produit précédent est

---

([4]) *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 1945, p. 1007.

([5]) *Loc. cit.*, pp. 255-256.

([6]) *Ib.*, **12**, 1945, p. 260; **2**, 1935, p. 2100.

beaucoup plus petite que celle d'un acide disulfonique dont le groupe sulfonique éliminable est également en position 1. En effet, alors que la quantité désulfonée de l'acide trisulfonique 1.3.6 à 180°, en 35 minutes, avec un acide à 69,9 %, est de 4,9 %, celle de l'acide disulfonique 1.6 à 140° seulement, avec un acide de titre très voisin, 70,1 %, est encore de 16 % en 20 minutes.

En résumé, les résultats précédents concernant la sulfonation et la désulfonation montrent sur des exemples nouveaux que la présence d'un groupe sulfonique supplémentaire dans une molécule de naphtalène ralentit considérablement l'introduction ou l'élimination d'un autre groupe identique. Ils prouvent, en outre, que les différents acides disulfoniques se sulfonent avec des vitesses relativement peu différentes, que ces vitesses augmentent avec la concentration de l'acide sulfurique et d'une manière particulièrement rapide lorsqu'elle est voisine de 100 %, et que la vitesse de désulfonation de l'acide trisulfonique 1.3.6 s'accroît avec la concentration sulfurique, tout au moins lorsque celle-ci n'est pas trop grande.

Ces conclusions sont à la base de l'explication des migrations des groupes sulfoniques qui se produisent au cours de la sulfonation des dérivés disulfonés du naphtalène.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acidylimines β-esters*. Note (1) de MM. **Alain Horeau** et **Jean Jacques**, présentée par M. Marcel Delépine.

Blaise a montré (2) que, si l'on fait réagir en solution benzénique certains esters α-bromés sur les nitriles, en présence de zinc, on obtient des esters β-cétoniques. Nous avons repris l'étude de cette réaction en vue de préparer certains esters β-cétoniques pouvant donner un accès facile à des corps apparentés aux hormones sexuelles féminines.

Nous avons constaté qu'elle donne lieu à une réaction secondaire importante favorisée par un excès d'ester α-bromé et de zinc, ainsi que par un chauffage prolongé. On obtient alors des produits azotés dont l'analyse concorde avec la formule d'acidylimines β-esters, formés par action d'une seconde molécule de la combinaison bromozincique d'ester sur l'organozincique intermédiaire supposé par Blaise :

$$R.C\begin{cases}NZnBr\\C(CH_3)_2COOR'\end{cases} + \begin{matrix}R'O\,CO.C(CH_3)_2\\|\\ZnBr\end{matrix} \rightarrow R.C\begin{cases}N.CO.CH(CH_3)_2\\C(CH_3)_2.COOR'\end{cases}$$

C'est ainsi que l'action du benzonitrile sur le bromoisobutyrate d'éthyle, qui avait fourni à Blaise et A. Courtot (3) le benzoyldiméthylacétate d'éthyle

(1) Séance du 29 avril 1946.

(2) *Comptes rendus*, **132**, 1901, p. 478.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, **35**, 1906, p. 599.

attendu ($\acute{E}_{13}$ 147-148°) nous a donné, en outre, l'acidylimine-ester correspondant $C_{17}H_{23}O_3N$; fines aiguilles incolores, F 161-162°; N % tr. 4,6; calc. 4,8.

Avec le bromoisobutyrate de méthyle (au lieu d'éthyle), on obtient, de la même façon, le benzoyldiméthylacétate de méthyle ($\acute{E}_{14}$ 140-142°) et l'acidylimine-ester $C_{16}H_{21}O_3N$; F 137-137,5°; N % tr. 5,0; calc. 5,1.

Cette réaction paraissant avoir un certain caractère de généralité, nous l'avons étendue à l'action des bromoisobutyrates d'éthyle et de méthyle sur le cyano-2 méthoxy-6 naphtalène, encore inconnu, $C_{12}H_9ON$; belles aiguilles incolores à odeur fine, F 103°; N % tr. 5,55; calc. 5,65.

Ce produit, en solution benzénique et en présence de zinc, réagit sur le bromoisobutyrate d'éthyle en donnant, avec un rendement de 70 %, l'ester β-cétonique (I), $C_{18}H_{20}O_4$; gros cristaux prismatiques, F 72,5-73,5°; tr. % C 72,1; H 6,75; calc. % C 72,0; H 6,7.

En prolongeant le chauffage on obtient l'acidylimine-ester $C_{22}H_{27}O_4N$; F 166-167°; N % tr. 3,95; calc. 3,8.

Avec le bromoisobutyrate de méthyle, dans les mêmes conditions, on obtient presque uniquement l'acidylimine-ester (II), $C_{21}H_{25}O_4N$, cristaux losangiques (du méthylglycol), F 200-201°; tr. % C 71,5; H 7,4; N 3,9; calc. % C 71,0; H 7,1; N 3,9. C'est ce corps de préparation facile que nous avons spécialement étudié pour en démontrer la constitution.

$(CH_3)_2C—CO_2C_2H_5$ / CO / OCH_3 (I)

$(CH_3)_2C—CO_2CH_3$ / $C=N.CO.CH(CH_3)_2$ / OCH_3 (II)

↓ saponification

$(CH_3)_2CH$ / $C=N.CO.CH(CH_3)_2$ / OCH_3 (IV) ← $-CO_2$ $(CH_3)_2C—CO_2H$ / $C=N.CO.CH(CH_3)_2$ / OCH_3 (III)

HCl dilué

OCH_3 (VI) + $(CH_3)_2CH$ / CO / Cl → $(CH_3)_2CH$ / CO / OCH_3 (V)

Contrairement aux acidylimines de Moureu et Mignonac ([4]) cet acidylimine β-ester résiste à l'hydrolyse acide, mais un chauffage en milieu alcalin (soude concentrée et méthylglycol) fournit l'acidylimine-acide (III), $C_{20}H_{23}O_4N$. Celui-ci cristallise dans le benzène en aiguilles microscopiques retenant une molécule de solvant (perte à 160° : tr. % 18,1; calc. 18,6 pour $C_{20}H_{23}O_4N$, C_6H_6).

Ce corps se décarboxyle par simple chauffage à 240° et fournit l'acidyl imine (IV), $C_{19}H_{23}O_2N$ (F 141,5-142°. N % tr. 4,8; calc. 4,7) qui peut alors être hydrolysée en milieu acide pour donner l'isobutyryl-2 méthoxy-6 naphtalène (V), $C_{15}H_{16}O_2$.

Cette cétone (V) est identique à celle que l'on prépare en condensant directement la néroline (VI) sur le chlorure d'isobutyryle en milieu nitrobenzénique. Dans les deux cas on obtient des lamelles losangiques, F 57-58°; tr. % C 78,85; H 6,9; calc. % C 78,7; H 7,1 pour $C_{15}H_{16}O_2$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stabilité du cycle lactonique des phtalides dialcoylées.* Note de M. **Jean Vène** et Mlle **Paulette Gérard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant les recherches entreprises par l'un de nous ([1]) sur la stabilité comparée des cycles lactoniques, nous avons étudié la stabilité du cycle lactonique des phtalides dialcoylées. Tasman ([2]) avait précédemment indiqué que la vitesse d'ouverture du cycle de la diéthylphtalide par la potasse était trop faible pour être mesurée. Mais il se trouvait contraint, par la très faible solubilité dans l'eau du produit, d'opérer en solution très étendue. Nous avons pu faire des mesures sur des solutions nettement plus concentrées en utilisant comme solvant des mélanges eau-alcool éthylique, et nous avons profité de la solubilité dans l'eau nettement plus grande de la diméthylphtalide pour étudier l'influence de la quantité d'alcool présente sur la vitesse d'ouverture de son cycle lactonique.

Les phtalides ont été préparées par action de l'anhydride phtalique, d'une part sur l'iodure de méthylmagnésium, d'autre part sur le bromure d'éthylmagnésium.

Nous avons d'abord examiné l'action de la soude sur la diméthyl- et sur la diéthylphtalide

$$\text{(I)} \qquad C_6H_4\begin{cases} CO \\ C{<}(R)_2 \end{cases}\!\!>O \; + HONa \rightarrow C_6H_4\begin{cases} COONa \\ C{<}{OH \atop (R)_2} \end{cases}$$

([4]) *Comptes rendus*, **170**, 1920, p. 1353.

([1]) F. Salmon-Legagneur et J. Vène, *Bull. Soc. Chim. France*, 5e s., **4**, 1937, p. 448; J. Vène, *Ann. Chim.*, 11e s., **10**, 1938, pp. 194-279; *Comptes rendus*, **215**, 1942, p. 159; J. Vène et Y. Graff, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 625.

([2]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **46**, 1927, p. 653.

La technique employée pour les mesures de vitesse d'ouverture du cycle est analogue à celle antérieurement décrite [1].

A. Diméthylphtalide. — 1° La réaction (I) est limitée.

2° *Influence de la présence de l'alcool éthylique.* — En effectuant l'ouverture par la soude dans des mélanges hydro-alcooliques à concentration en alcool allant de 4 à 20 %, nous avons constaté qu'il y a un léger ralentissement lorsque la proportion d'alcool croît; il devient surtout sensible quand la concentration en alcool dépasse 10 %. La présence de l'alcool est, pour ces teneurs, sans action sur la limite de la réaction.

3° *Influence de la température.* — Les différentes séries d'expériences effectuées à 80°, 50°, 18°, 2° ont montré qu'un abaissement de température diminue la vitesse d'ouverture du cycle, mais déplace, d'autre part, la limite de l'équilibre dans le sens de la production, du sel d'acide-alcool; par exemple, en solution à 15 M/10000, cette limite est de 33 % à 80°, 52 % à 50°, 65 % à 18°, 72 % à 2°.

4° *Lactonisation de l'acide-alcool correspondant.* — Après plusieurs essais infructueux pour isoler l'acide-alcool correspondant à la diméthylphtalide (acide diméthylhydroxyméthyl-benzoïque), nous avons, pour étudier la cyclisation de cet acide-alcool, utilisé la méthode indirecte de Hjelt [3]. La réaction (II) est complète et très rapide :

$$\text{(II)}\qquad C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH\\ C\left\langle\begin{array}{l}OH\\(CH_3)_2\end{array}\right.\end{array}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ C\left\langle(CH_3)_2\right.\end{array}\right\rangle O + OH_2.$$

L'influence de la présence d'alcool éthylique sur la vitesse de réaction ne devient notable que pour une proportion d'alcool atteignant 40 %, et entraîne alors un ralentissement très net de la lactonisation.

Comme on pouvait s'y attendre, la vitesse de la réaction diminue avec la température; par exemple, au bout de 4′, en solution hydroalcoolique à 12 % d'alcool, la proportion d'acide-alcool non lactonisé est de 1,9 % à 20°, de 6,8 % à 0°.

B. Diéthylphtalide. — 1° La réaction (I) est limitée et beaucoup plus lente que pour la diméthylphtalide.

2° Il semble que la température influe fortement sur la limite et sur la vitesse de la réaction; par exemple, en solution à 15 M/10000, à 50°, la limite est sensiblement atteinte au bout de 25 heures et correspond à 6 % environ seulement de sel d'acide-alcool formé; mais si, ramenant à la température ordinaire (15-16°) le milieu en expérience, on fait de nouveaux titrages, on constate qu'au bout de 35 jours il y a 24 % de lactone ouverte, au bout de 62 jours 34 % et au bout de 164 jours 79 %.

3° En opérant en solution deux fois plus concentrée vers 80° (ébullition du

---

(3) *Ber. d. chem. Ges.*, 24, 1891, p. 1236; 29, 1896, p. 1855.

mélange à 30 % d'alcool environ), la limite est sensiblement atteinte au bout de 3 h. 30 min. et correspond à 13 % de lactone ouverte.

4° Étant donné le temps considérable que demanderait la transformation totale de la lactone en sel d'acide-alcool, nous n'avons pu jusqu'ici étudier quantitativement la cyclisation de l'acide diéthylhydroxyméthyl-benzoïque.

C. Nous essayons actuellement de faire la synthèse de la méthyléthylphtalide, à substitution dissymétrique, pour voir si son cycle lactonique aurait une stabilité intermédiaire entre celles des deux lactones à substitutions symétriques déjà étudiées.

En résumé, le cycle lactonique des diméthyl- et diéthylphtalides est très stable; la réaction d'ouverture du cycle par la soude est une réaction d'équilibre, plus lente encore pour la diéthylphtalide que pour la diméthylphtalide; la vitesse initiale de la réaction est augmentée par une élévation de température, mais celle-ci diminue la proportion de sel d'acide-alcool présent à la limite.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle préparation du cyanogène.* Note de M. **Léonce Bert**, présentée par M. Paul Pascal.

Le cyanogène s'est préparé jusqu'ici de deux façons :

1° par voie sèche, en dédoublant par la chaleur du cyanure de mercure, seul ou mélangé de chlorure mercurique;

2° par voie humide, en mélangeant peu à peu, à 100°, des solutions concentrées de cyanure de potassium et de sulfate de cuivre.

Nous avons trouvé un nouveau mode de préparation de ce gaz dans l'action, à chaud, du pentachlorure de phosphore sur le cyanure de potassium. La réaction se formule

$$PCl_5 + 2KCN = PCl_3 + 2KCl + (CN)_2.$$

Il y a formation simultanée d'un peu de paracyanogène $(CN)^n$.

Dans un ballon en verre pyrex surmonté d'un court réfrigérant ascendant relié au récepteur à cyanogène, on chauffe un mélange intime de 2 mol-g de cyanure de potassium sec pulvérisé et d'une mol-g de pentachlorure de phosphore. On ne commence à recueillir le cyanogène que, lorsqu'en refluant, le trichlorure de phosphore a chassé la majeure partie de l'air de l'appareil. La réaction se poursuit et le contenu du ballon est noirci peu à peu par le paracyanogène engendré. Quand elle est terminée, on distille le trichlorure de phosphore, on traite avec précaution le résidu par de l'eau, filtre, lave et sèche le paracyanogène que l'on peut dépolymériser en cyanogène, vers 860°, dès qu'on en a obtenu suffisamment.

On peut modifier l'appareil et le mode opératoire précédents en prenant pour générateur un ballon à distiller dont la tubulure est équipée d'un petit

ballon à distiller, extérieurement refroidi, destiné à recueillir le trichlorure de phosphore au fur et à mesure de sa production. La tubulure de ce second ballon sert de tube abducteur au cyanogène dégagé.

Nous avons essayé de remplacer le cyanure de potassium toxique, altérable à l'air par du ferrocyanure de potassium $Fe(CN)_6K_4$, $3H_2O$ inoffensif, inaltérable, très facile à déshydrater et que l'on peut considérer dès lors comme un magasin à cyanure de potassium anhydre. Par chauffage avec du pentachlorure de phosphore, il se produit ici encore du cyanogène, du trichlorure de phosphore, du chlorure de potassium et du paracyanogène accompagnés de chlorure ferrique qui se manifeste par l'apparition immédiate de bleu de Prusse quand on reprend la masse par de l'eau. Les rendements en cyanogène sont bien inférieurs à ceux obtenus avec le cyanure de potassium.

GÉOLOGIE. — *Observations sur la géologie du haut Rio Bodurria (Prov. de Grenade).* Note de MM. **Luis Solé** et **Paul Fallot**, présentée par M. Charles Jacob.

H. Jansen a décrit (¹) dans la Sierra de Baza, selon le schéma général de H. A. Brouwer, les éléments suivants, énumérées du Sud au Nord et, tectoniquement, de bas en haut :

1° Cristallin de la Sierra Nevada, assimilé au Pennique, et régnant au sud du Rio Bodurria;

2° Mischungszone (= Mengzone), assimilée au Mésozoïque pennique et s'étendant au sud et au nord du Bodurria;

3° Un complexe triasique, rapporté à la nappe de Lanjaron-Gador, formant tous les massifs calcaréo-dolomitiques au nord du Bodurria et étendu jusqu'aux montagnes dominant Baza. Plus à l'Ouest, vers Gor, existerait au-dessus de cette série, d'ailleurs tectoniquement complexe, une unité supérieure attribuée à la nappe de Guajar.

En compagnie de MM. Llopis Llado, de Barcelone, et Alastrué, de Séville, au cours d'une mission organisée par le *Consejo Superior de Investigaciones Cientificas*, nous avons effectué des levers au 1/50 000 d'une zone, transversale à ces unités, large de 12^{km} et s'étendant du sud du Bodurria à l'ouest de Baza.

Les observations que nous avons faites nous permettent de nuancer utilement et de compléter les descriptions de notre confrère hollandais.

1° Le cristallin de la Sierra Nevada (Estrato-cristalino des auteurs espagnols) présente ici les traits qui le caractérisent plus à l'Ouest. Il ne témoigne pas d'un métamorphisme intense et paraît relever de la mésozone. Sa schistosité, en général parallèle à la stratification, indique un pendage au Nord.

2° La série suivante est constituée par des micaschistes noduleux bleus, des micaschistes clairs, tantôt à grenats, tantôt sans grenats, avec, localement, des passées gneissiques, et, vers le haut, des marbres blancs, lités, à bandes noires.

Ceux-ci débutent par des bancs de 1 à 10^{m}, intercalés dans les micaschistes à grenats,

(¹) *Thèse Univ. Amsterdam.*, 1936.

dont la schistosité se montre parallèle à la stratification. La masse principale des marbres, puissante de 100 à 200^{m}, est du reste coupée par de rares passées de micaschistes, dont certaines sont peut-être gneissiques, avec tourmaline noire.

Dans l'ouest du secteur étudié (B^{co} de las Casas), les marbres admettent certains lits dolomitiques jaunes. Leur masse est suivie par un complexe de schistes violacés et de micaschistes alternant encore avec une dizaine de bancs de marbre et de dolomie de moindre importance, dont certains sont micacés. La série s'y termine par des micaschistes dont les rapports avec la base des phyllites violettes werféniennes alpujarrides sont indéterminés.

C'est tout cet ensemble, totalisant environ 600^{m}, qui correspond à la Mischungszone, c'est-à-dire, pour les Hollandais, à la couverture mésozoïque du Cristallin de la Sierra Nevada. On sait que R. Staub y voit un équivalent des schistes lustrés, et par conséquent une série compréhensive embrassant non seulement le Trias, mais aussi le Jurassique, le Crétacé, et peut-être une partie du Nummulitique.

Nous n'avons observé aucun indice permettant d'attribuer au complexe de la Mischungszone un âge plus récent que le Paléozoïque. En particulier nous n'avons trouvé aucune trace des gypses qui, ailleurs, auraient fourni à l'École hollandaise le meilleur argument en faveur, au moins, de la participation du Trias à cet ensemble.

Lorsque le Trias daté de la série alpujarride voisine a subi une marmorisation locale, il conserve un faciès et un grain tout différents de ceux des marbres de la Mischungszone. En revanche, aucun trait n'interdirait de rapporter ces derniers au Primaire.

Ainsi, dans le segment étudié, la Mischungszone paraît en continuité avec le Cristallin de la Sierra Nevada. Elle est assez fortement métamorphique, mais n'a pas subi de notables dislocations en dehors d'accidents locaux. Ses termes sont tous concordants entre eux. La question de ses rapports mécaniques avec le Trias inférieur alpujarride doit être réservée, les contacts étant généralement masqués par des schistes phylliteux werféniens, glissés des parties plus élevées des versants.

TECTONIQUE. — *Sur la nappe antéstéphanienne de la Margeride, dans la région médiane du Massif Central.* Note de M. **André Demay**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

En signalant, en 1932 (¹), l'existence d'arcs antéstéphaniens emboîtés dans le Massif Central, je notais le *renversement du Cristallophyllien, le long d'un arc médian, depuis le Lyonnais jusqu'en Corrèze.* Du côté est, je montrais en 1929 et précisais en 1943 (¹), grâce à la conservation des terrains renversés dans un

(1) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 804; **216**, 1943, p. 544.

synclinal secondaire et à l'observation d'une charnière frontale, l'existence d'une nappe, la *nappe du Gier, enracinée dans cette zone de chevauchement*.

Dans la région médiane, où j'avais noté déjà en 1932 (¹) que, sur le bord nord du granite post-tectonique de la Margeride, les gneiss micaschisteux renversés se couchent vers le Sud et marqué l'étendue considérable de la zone renversée, je désigne sous le nom de *nappe de la Margeride* une nappe à noyau de granite profond, de migmatites, gneiss d'injection, paragneiss et amphibolites et enveloppe de micaschistes et schistes sériciteux, qui s'enracine dans la zone de chevauchement définie par ma Note de 1932, de l'ouest de Mauriac à la Chaise-Dieu, et dont les parties renversées, évoquées en partie dans la même Note, s'étendent jusque dans la vallée du Lot, à l'ouest d'Entraygues et dans le substratum du bassin houiller de Decazeville. La nappe, charriée vers le Sud, envisagée récemment par M. P. Lapadu-Hargues, entre Entraygues et Mende (²), ne peut provenir, à mon sens, que de cette zone de chevauchement et se prolonge en outre de manière évidente dans les parties frontales de la nappe de la Margeride.

Dans la région comprise entre Entraygues, Maurs et Decazeville, j'ai établi avec précision le *renversement de micaschistes francs sur des schistes ardoisiers, souvent à peine métamorphiques*. Mes recherches ont mis en évidence des *plis secondaires importants, postérieurs au charriage*, et dont j'ai pu établir, au contact du Houiller de Decazeville, qu'ils étaient encore antéstéphaniens, l'*anticlinal du pont de Grand-Vabre* et le *synclinal de la Bessenoits*, à l'est de Decazeville, de direction NW ou NNW, avec ennoyage vers le NNW.

L'anticlinal du pont de Grand-Vabre comprend un cœur de micaschistes à muscovite, parfois avec biotite, qui s'enfoncent latéralement et axialement sous les schistes ardoisiers du flanc inverse de la nappe. Ceux-ci, à leur tour, plongent sous les micaschistes de ce même flanc inverse.

A l'extrémité sud du synclinal de la Bessenoits, près du Permien, les schistes ardoisiers sériciteux et des schistes noirs, non métamorphiques, s'enfoncent axialement sous des micaschistes à muscovite, sous des gneiss à muscovite et à biotite, associés à des amphibolites, enfin sous un lambeau isolé de gneiss d'injection alcalins, peu inclinés dans la partie centrale. Plus au Nord, le noyau synclinal comprend des micaschistes renversés sur les schistes ardoisiers de l'anticlinal de Grand-Vabre.

Le charriage de la nappe de la Margeride est donc démontré jusqu'au bassin houiller de Decazeville et à la bande permienne de Rodez et correspond à un cheminement d'au moins 50^{km}. Vers le NW, il faut attribuer à la nappe, par continuité, les micaschistes de la région de Maurs, aussi bien à l'ouest qu'à l'est du grand sillon houiller.

Les gneiss d'injection de la Bessenoits représentent peut-être un témoin du

(²) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 564.

noyau de la nappe, flottant sur le flanc inverse, mais pourraient être attribués aussi à une zone d'injection laccolitique, avant-coureur des zones d'injection profondes du Rouergue, évidemment injectée à la faveur du charriage de la nappe, mais d'origine moins lointaine.

Les structures qui viennent d'être définies accusent, mieux encore qu'auparavant, l'existence de *l'arc antéstéphanien de la région médiane* du Massif Central, que j'ai défini en 1932. Ce n'est plus seulement la zone d'enracinement de la nappe qui peut être utilisée, mais la zone frontale, qui dessine un arc parallèle, du nord de Maurs à Decazeville, Saint-Geniez et Marvejols. De plus, l'axe synclinal de la Bessenoits et l'axe anticlinal du pont de Grand-Vabre montrent, de la manière la plus nette, *l'incurvation de la partie occidentale de l'arc et son raccord à la partie orientale.*

Plusieurs observations m'ont permis d'établir *les relations de la nappe de la Margeride avec son substratum.*

Tout d'abord, à l'extrémité ouest, dans la zone frontale, il est important de noter qu'au-dessous du flanc inverse de la nappe et en continuité avec lui, apparaît dans l'anticlinal du pont de Grand-Vabre, une série normale, qui appartient probablement à l'enveloppe micaschisteuse du massif granito-gneissique du Rouergue. Celle-ci affleure effectivement sur les bords sud et ouest du bassin houiller de Decazeville, à 3^{km} environ des micaschistes renversés de la nappe. Les faciès, les directions axiales, l'allure même des couches sont identiques.

D'autre part, en 1932, j'ai constaté que, près de la Chaise-Dieu, les *micaschistes du flanc inverse reposent normalement sur des paragneiss, des gneiss d'injection et sur le granite profond du Forez,* non sans les laminages et recristallisations habituelles de la tectonique profonde, mais sans discontinuité essentielle.

Enfin, au delà de la zone de montée axiale du Forez, la nappe de la Margeride se prolonge dans la nappe dont une partie de la zone lyonnaise constitue les racines et dont, dans les parties frontales, seule une digitation, la nappe du Gier, a échappé à l'érosion. *Or les micaschistes du flanc inverse de la nappe du Gier ne peuvent être séparés de la partie supérieure du complexe cévenol.*

On doit donc conclure que la *nappe de la Margeride est une nappe, en forme de pli couché, charriée d'au moins* 50^{km} *vers le SW, le S et le SE, et repose sans discontinuité sur les complexes cristallins du Rouergue, de la haute vallée de l'Allier, du Forez, des Cévennes médianes et septentrionales,* où l'ordre de succession est, dans l'ensemble, à peu près normal, mais qui portent la trace de mouvements tangentiels importants, avec injections magmatiques syntectoniques, suivant les modes de la tectonique profonde.

OCÉANOGRAPHIE. — *Analyse quantitative de la micro-faune d'une vase marine à Banyuls.* Note de M. **Paul Bougis**, présentée par M. Louis Fage.

La micro-faune des vases marines submergées a été peu étudiée de façon quantitative. Le premier travail date de 1931. Moore (1) y étudie les vases de la région de la Clyde en Écosse. Puis Krogh et Spärck (2) ont publié des résultats obtenus dans les eaux danoises (1935). Enfin Marc (3) a fourni quelques données sur une vase des environs de Plymouth (1942). Aucune analyse quantitative n'a donc été faite jusqu'à maintenant en Méditerranée.

La vase étudiée ci-dessous est une vase à Turritelles, située par 30^m de fond, à environ 750^m au nord du Cap l'Abeille. Elle appartient à ce que Pruvot a appelé la vase côtière, vase occupant dans le Golfe du Lion la majeure partie du plateau continental.

Méthode. — Une carotte de vase de $4^{cm^2},5$ de section est découpée, à partir de sa surface, en fractions de 1^{cm} d'épaisseur. Chaque fraction est aussitôt délayée dans l'eau formolée. L'opération est finie au plus tard 2 heures après la prise de l'échantillon. Puis la vase est passée sur un tamis de 120 (48 fils au cm). Après un bain d'éosine, la fraction restée sur le tamis est lavée, et le comptage s'effectue sous le binoculaire, à un grossissement de 15.

Les deux principales causes d'erreur sont la perte au cours des manipulations, que je n'ai encore pu déterminer, et le passage d'une certaine fraction des plus petits Nématodes au travers du tamis; d'après quelques déterminations, cette perte atteindrait environ 20 % du total des Nématodes inférieurs à 1^{mm}. Pour les Foraminifères, les nombres indiqués n'ont qu'une valeur très approximative. Les tests vides abondent dans le sable restant sur le tamis, et pour évaluer la quantité de Foraminifères vivants, il est nécessaire de dissoudre les tests calcaires par un acide, avant de colorer à l'éosine.

Résultats. — Je donne ci-dessous le résultat d'un comptage effectué sur de la vase recueillie le 25 mars 1946, la température à 1^m du fond étant de 10°,9. C'est l'échantillon le plus riche que j'ai examiné. Tous les groupes d'animaux trouvés jusqu'ici dans cette vase y sont représentés.

Fractions (cm).	0-1.	1-2.	2-3.	3-4.	4-5.	5-6.	6-7.	7-8.
Nématodes $> 1^{mm}$	74	64	26	6	1	0	0	1
» $<$ »	134	115	29	8	0	1	0	1
Kinorhynques	17	6	1	0	0	0	0	0
Petits Polychètes	4	3	0	0	0	0	0	0
Copépodes	66	2	0	0	0	0	0	0
Ostracodes	16	1	0	0	0	0	0	0
Isopodes	1	0	0	0	0	0	0	0
Amphipodes	1	0	0	0	0	0	0	0
Halacariens	1	0	0	0	0	0	0	0
Foraminifères	50	2	0	0	0	0	0	0
Gastéropodes	2	0	0	0	0	0	0	0
Lamellibranches	2	0	0	0	0	0	0	0

(1) *Journ. Marine Biol. Assoc.*, **17**, 1931, p. 325.

(2) *Det Kgl. Danske Vid. Selskab*, **13**, 1934, p. 4.

(3) *Journ. Marine Biol. Assoc.*, **15**, 1942, p. 517.

Comme Moore et les auteurs suivants l'ont montré, c'est dans la couche superficielle que la micro-faune est la plus riche et la plus variée. A 1^{cm} de la surface, les petits Crustacés disparaissent, et les Nématodes deviennent absolument prépondérants. Au delà de 5^{cm} de profondeur, la faune nématodienne elle-même est très pauvre. Pour apprécier la richesse en micro-faune d'une vase, il suffira donc pratiquement de prélever les 5 premiers centimètres.

Cette richesse paraît susceptible d'assez grandes variations dans une même zone. Voici le résultat de 4 analyses : 2 échantillons prélevés le 25 mars 1946 (température 10°,9), les autres le 1er avril 1946 (température 11°,2), l'écart entre les points exacts des prises pouvant être au maximum de 200^{m} [1].

0-5 cm.	25 III a.	25 III b.	1 III a.	1 III b.	Moyenne 4$^{cm^2}$,5.	Moyenne au dm².
Nématodes, 1-3	143	171	66	99	120	2600
» , 0,3-1	199	286	81	122	172	3800
Kinorhynques, 0,3-0,8	–	24	13	14	17	370
Petits Polychètes, 0,5-5	10	7	2	0	5	110
Copépodes, 0,3-1	54	68	45	55	55	1200
Ostracodes, 0,3-0,8	–	17	4	3	8	180
Isopodes, 0,6	1	1	1	0		
Amphipodes, 1,5	1	1	1	0		
Halacariens, 0,5	0	1	0	0		
Foraminifères, 0,2-0,8	–	50	25	5		
Gastéropodes, 1-5	–	2	2	0		
Lamellibranches, 0,2-1	–	2	0	0		

Si la densité en Copépodes est à peu près constante, la quantité de Nématodes varie du simple au triple. Peut-être ces variations s'atténueraient-elles en s'éloignant de la côte, dans des conditions de sédimentation plus uniformes.

Dans la dernière colonne du tableau, je donne les densités au dm² calculées à partir de la moyenne des 4 analyses. Pour les groupes trouvés en quantité trop faible, je n'ai pas jugé légitime d'extrapoler. Ainsi que je l'ai indiqué plus haut, le nombre des petits Nématodes est à augmenter de 20 % pour compenser la perte au tamisage; ce qui donne 4500 au lieu de 3800.

Une comparaison globale avec les valeurs obtenues dans les autres mers est difficile tant que les résultats ne sont pas exprimés en grammes au lieu de nombres. Krogh et Spärck ont bien donné des poids pour la microfaune, mais ils sont sujets à caution (Mare). Pour remédier quelque peu à cela j'ai indiqué en millimètres les tailles limites des différents groupes.

Pour les Nématodes, la densité est supérieure à toutes celles trouvées jusqu'ici. Pour les Copépodes et les Kinorhynques, il en est de même. Pour

---

[1] Dans le premier échantillon, Kinorhynques, Ostracodes, Foraminifères et Mollusques n'ont pas été comptés.

les Annélides et les Ostracodes, les valeurs sont du même ordre de grandeur.

En conclusion, d'après cette brève étude, cette vase ne paraît le céder en rien aux vases submergées de Plymouth, d'Écosse et du Danemark pour sa richesse en micro-faune.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur la formation dans l'atmosphère de centres moléculaires de condensation de vapeur d'eau.* Note de M. **André Debierne.**

La condensation de la vapeur d'eau sursaturée sur des centres de diverses natures a été étudiée dans un grand nombre de travaux (Coulier, Aitken, Wilson etc.) qui ont mis en évidence l'action des poussières, celle des ions, et aussi celle des molécules ayant une affinité particulière pour l'eau.

Dans des conditions données, la grosseur des gouttelettes formées est d'autant plus petite que les centres sont plus nombreux, et le nombre des centres joue ainsi un rôle essentiel sur la précipitation des gouttes sous forme de pluie ou leur mise en suspension indéfinie à l'état de nuage, de brouillard, de brume épaisse ou légère.

Si l'on admet qu'à l'origine des centres de condensation peuvent être à l'état moléculaire, on peut obtenir un nombre énorme de centres avec une masse relativement petite de matière, et des conclusions intéressantes peuvent être obtenues concernant l'action des bombardements de la guerre sur les phénomènes atmosphériques.

Les explosifs des obus et bombes d'avions sont des dérivés nitrés qui peuvent produire une quantité importante de gaz NO (oxyde azotique) par leur décomposition. Le gaz NO sera dispersé dans l'atmosphère par l'explosion et les courants atmosphériques, et se transformera bientôt, par action de l'oxygène de l'air, en gaz NO_2 puis, en faisant intervenir l'action de la vapeur d'eau, en molécules d'acide nitrique NO_3H. Chaque molécule d'acide nitrique pourra se combiner avec un certain nombre de molécules d'eau et ce groupement pourra constituer un centre de condensation pour la vapeur d'eau.

Une molécule-gramme de NO (30^g) pourrait donc créer environ 6.10^{23} centres de condensation, d'où l'on peut facilement déduire que 1000 tonnes de gaz NO pourront former 1 million de centres de condensation par *centimètre cube* dans une couche d'air de 40 *km* de hauteur recouvrant toute la surface de la Terre.

Considérons maintenant l'explosion d'une bombe atomique. Le résultat principal est certainement de porter une quantité énorme d'air à une température très élevée. Or nous savons que, dans ces conditions, il y a combinaison directe de l'azote à l'oxygène pour donner le gaz NO. C'est une réaction utilisée pour la fabrication de l'acide nitrique et des nitrates.

La fission d'un atome de plutonium (239) ou d'un atome d'actinouranium (235) dégage approximativement 200 millions d'électrovolts, ce qui donne,

pour une bombe de 10 kg, $5,1.10^{33}$ eV ou $2,0.10^{14}$ calories, permettant de porter 5.10^{7} kg d'air à la température de 10 000 degrés et la formation probable d'environ 5.10^{6} kg de gaz NO, pouvant produire 5 millions de centres nitriques de condensation par *centimètre cube*, dans une couche d'air de 40 *km* de hauteur sur toute la surface de la Terre. Ces calculs se rapportent à des conditions théoriques assez éloignées de la réalité, mais ils donnent une indication très nette sur les possibilités d'action des bombardements sur les conditions atmosphériques.

Les centres moléculaires de condensation sont certainement moins efficaces que les poussières ou que les ions pour donner des gouttelettes visibles lors d'une détente ou d'un refroidissement, et leur présence pourra ne pas être révélée dans les expériences de numération des poussières avec les méthodes actuellement employées. Il en résultera aussi qu'ils seront difficilement éliminés sous forme de gouttes de pluie, et qu'ils pourront, dans une forte proportion, rester présents dans l'atmosphère pendant un temps très long.

La présence d'un très grand nombre de centres de condensation doit certainement avoir une action importante sur les phénomènes atmosphériques. On peut considérer deux effets principaux :

1° diffusion et absorption de la radiation solaire, ce qui peut diminuer la quantité d'eau évaporée sur la surface des mers;

2° accumulation d'eau dans l'atmosphère sur des gouttes infiniment petites, avec diminution du nombre de gouttes pouvant tomber sous forme de pluie. Le résultat général serait un ciel toujours plus ou moins voilé et des périodes fréquentes de sécheresse avec terre sèche et air humide. Cela correspond assez bien au temps que nous avons eu en France depuis plusieurs années.

L'accumulation de l'eau dans l'atmosphère ne peut continuer indéfiniment, et l'on peut prévoir, à partir d'un certain moment, des pluies abondantes.

On peut conclure des considérations précédentes que la guerre moderne crée un état anormal de l'atmosphère, plutôt défavorable à la culture, et il en serait de même des expériences d'explosion de bombes atomiques.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un glucoside des spores d'*Equisetum maximum. Note (¹) de M. **Antonio Sosa** et Mme **Cécile Sosa-Bourdouil**, présentée par M. Marcel Delépine.

Au cours d'un travail sur les spores des Cryptogames vasculaires entrepris par l'un de nous, nous avons eu l'occasion d'isoler un glucoside nouveau des spores d'*Equisetum maximum* Lamk (*E. Telmateia*, Ehrh.) que nous avons désigné sous le nom d'*équisporoside* et que nous allons décrire.

(¹) Séance du 29 avril 1946.

Extraction. — Nous avons traité 100^g de spores, broyées avec un poids égal de sable, dans un appareil de Soxhlet par l'éther éthylique, qui entraîne entre autres substances un ester acide dont il sera question ailleurs.

Les spores sont ensuite traitées 4 fois par l'alcool éthylique à 95° bouillant. Après filtration à chaud, l'alcool est évaporé sous pression réduite à 50°. L'extrait encore tiède est agité à l'éther : il abandonne par refroidissement les cristaux d'un glucoside jaune (rendement 0^g,9 %) fondant vers 210° qui, après plusieurs cristallisations dans l'eau, se présente au microscope en fines aiguilles. D'abord jaune verdâtre, il devient jaune vif en perdant son eau de cristallisation (14,8 % H_2O, ce qui correspond à 5 mol. d'eau pour la formule proposée plus loin), F 216° (fus. inst. au bloc Maquenne). Le pouvoir rotatoire se place aux environs de $-127°$ ($[\alpha]_D$ dans 4 p. d'acétone pour 1 p. d'eau, $c = 0,37$).

Peu soluble à froid dans l'éther éthylique et dans l'acétone anhydre, plus soluble dans l'eau et les alcools méthylique et éthylique (à chaud il se dissout mieux dans ces derniers solvants); à froid il est plus soluble dans l'acétone hydratée et la pyridine.

Réactions de coloration. — Il se comporte comme un flavonoloside : coloration vert émeraude puis jaune au borate de sodium, rouge orangé brun par ClH + Mg, jaune en solution alcoolique à la soude, rouge orangé sur les cristaux avec le même réactif, rouge vif sur les cristaux avec ClH et SO_4H_2 concentrés, vert au perchlorure de fer. Les réactions des cétones sont positives, celles des aldéhydes négatives.

L'équisporoside est un des glucosides qui réduit le plus fortement la liqueur de Fehling à chaud (1^g réduit comme 0^g,702 de glucose). Il ne contient pas d'azote.

Hydrolyse acide. — Par action de SO_4H_2 à 6,25 % pendant six heures au bain-marie bouillant, on a obtenu du *d*-glucose (phénylosazone F 228°, inst. au bloc). Après agitation à l'éther et séparation des cristaux d'aglycone, la solution est déféquée au sous-acétate de Pb : on détermine son pouvoir rotatoire et son pouvoir réducteur par la méthode de G. Bertrand. Ces deux mesures correspondent aux propriétés du glucose (trouvé $[\alpha]_D + 52°,6$). Nous avons ainsi obtenu 34,4 de glucose et 68,4 d'aglycone % de glucoside.

Composition élémentaire %, C 52,66-52,74; H 4,23-4,27 (tr.). En calculant à partir de la teneur en glucose, on obtient un poids moléculaire de 519. La microacétylation pyridinée révèle 28,9 % d'hydroxyle correspondant à 8,9 (OH). Le dérivé acétylé se présente cristallisé en aiguilles incolores, F 239-241° (bloc).

L'ensemble des résultats nous amène à proposer pour l'équisporoside la formule suivante : $C_{23}H_{22}O_{14}$ (calc., C 52,88 %, H 4,24 %, P. M. 522,4; teneur en glucose 34,5 %, en aglycone 69 %).

Aglycone. — Nous le désignerons sous le nom d'*équisporol.* Il est purifié par

dissolution à froid dans CH_3OH, filtration, évaporation du solvant et recristallisation dans l'acétone hydratée, puis dans l'alcool méthylique également hydraté. Le produit ainsi obtenu est d'un jaune plus pâle que le glucoside et légèrement verdâtre. Il se présente au microscope cristallisé en prismes allongés fondant à 319-320° (inst. au bloc). A la différence du glucoside, l'équisporol est très soluble à froid dans CH_3OH, assez soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Comme l'équisporoside, il est insoluble dans le camphre. Il réduit à chaud la liqueur de Fehling moins fortement que le glucoside (1^g réduit comme $0^g,492$ de glucose).

Réactions colorées. — A la différence de l'hétéroside, il présente, sous l'action de KOH dilué en solution méthyl ou éthyl-alcoolique, une coloration intense; dissous dans CH_3OH s'il est avec KOH $n/100$, on peut faire varier la teinte en ajoutant des quantités croissantes de KOH; on passe ainsi du rose doré au violet, puis au bleu foncé et au vert. Dans les mêmes conditions, le glucoside passe du jaune initial au jaune légèrement verdâtre.

Composition élémentaire %, C 56,81-57,11; H 3,59-3,42 (tr.); calculé pour $C_{17}H_{12}O_9$; C 56,80; H 3,36; P. M. 360,2.

Avec le réactif de Hübl, l'équisporol fixe 8,8 atomes-g d'iode. La microacétylation pyridinée donne une teneur en (OH) de 14,4 %, en déficit sur la quantité prévue. Nous avons pu constater un déficit semblable sur d'autres flavonols de constitution connue : il paraît d'autant plus fort que l'on a affaire à une forme plus oxygénée (par exemple, nous avons 73 % de la théorie chez le quercétol, 46 % chez le myricétol; chez le naringénol qui est une flavanone, le naringoside un flavononoside, ou chez le bétuloside, glucoside d'un phénol-alcool, tous les hydroxyles sont parfaitement dosables par cette méthode). Il est remarquable que l'aglycone lié au glucose donne 2(OH) de plus (en totalité 5) que l'équisporol libre, dosables par acétylation pyridinée.

Équation d'hydrolyse. — D'après ce qui précède, une molécule d'*équisporoside* se dédouble en 1^{mol} de glucose et 1^{mol} d'un flavonol très oxygéné, probablement un homologue supérieur du myricétol, du gossypétol ou bien du quercetagétol, que nous désignons sous le nom d'*équisporol* en attendant d'avoir établi définitivement sa constitution.

$$\underset{\text{Équisporoside.}}{C_{23}H_{22}O_{14}} + H_2O = \underset{d\text{-Glucose.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Équisporol.}}{C_{17}H_{12}O_9}$$

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Fixation de l'azote par le* Nostoc commune *Vaucher.* Note de M. **Armand Hérisset**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Le *Nostoc commune* V. se développe abondamment sur les allées sablées de l'Arboretum Allard, à Angers. Divers faits d'observation courante ont suggéré l'idée que cette petite Cyanophycée assimile l'azote libre. Elle est d'ailleurs riche en composés azotés, puisque, d'après Mlle Payen [1], elle renferme

(1) *Thèse Sc.*, Paris, 1938, p. 67.

(exprimé en N) 2,8 % de cet élément. J'ai entrepris des recherches expérimentales afin de mettre en évidence l'origine de cet azote.

Une récolte a été effectuée; les thalles, après lavage soigneux, ont été séchés, puis pulvérisés; j'obtiens en moyenne 10 % de produit sec. Tous les essais ont été effectués avec la même souche et dans l'ordre indiqué. J'ai tout d'abord ensemencé des fragments égaux d'Algue sèche, en tubes stériles, sur milieux minéralisés sans azote et sur milieux renfermant 0g,60 de nitrates pour 1000, ces solutions étant gélosées à 2 %. Certains de ces deux milieux étaient de plus glucosés à 2 %. Le pH de 5 m'a permis, dans mes essais, de constater l'absence de Bactéries. Des séries de 10 ou 20 tubes étaient placées à l'extérieur, d'autres au laboratoire, certaines parmi les glucosées à l'obscurité. Dans un essai, les températures extérieures ont été : moyenne des maximas, 11°,2; moyenne des minimas, 6°; les températures intérieures, 15-16°. Le ciel a été couvert pendant plus de la moitié du temps où les cultures ont été exposées au dehors. Dans chaque série n'ont été retenues que les cultures qui, à l'examen, se sont révélées *pures*. Au bout de 6 jours, les masses gélatineuses ont été pesées et ont donné les résultats suivants (moyenne des poids frais par tubes) :

	Milieu complet.	Milieu sans azote.
	mg	mg
Dehors, au soleil	5,9	12,1
A l'intérieur	3,3	11,8

	Milieu complet glucosé.	Milieu sans N glucosé.
	mg	mg
Dehors, au soleil	10,5	11,1
A l'intérieur	5,3	11,65
A l'obscurité	9,5	6,0

A la lumière, et en l'absence de glucose, le *Nostoc* pousse mieux sans nitrates que sur milieu complet. En l'absence de nitrates, le glucose ne joue aucun rôle, ou du moins les récoltes en poids frais sont équivalentes. A l'obscurité la récolte est minime, car l'algue paraît ne plus fixer aussi bien l'azote libre : *pour cette fixation il faut de la lumière*.

En présence de glucose, les récoltes sont beaucoup plus abondantes sur milieu complet, résultat qui est sans doute dû à l'effet antitoxique du glucide.

Les cultures en chambre qui, au début, se développent moins rapidement que les cultures à l'extérieur, rattrapent le retard grâce à la température plus élevée et régulière. Les récoltes sur milieu complet sont plus abondantes à l'extérieur, parce que, du fait de la lumière, il se forme plus de glucose antitoxique.

L'Algue, dans mes cultures, produit une gaine mucilagineuse peu importante : quand le milieu est riche et humide, les cellules se multiplient et leur gaines filamenteuses apparaissent plus tardivement.

La croissance des colonies, rapide au début, semble s'arrêter au bout de 4

à 6 jours; cet arrêt variable paraît conditionné par la grosseur de l'ensemencement et le volume des tubes : le développement est donc limité par le manque d'atmosphère. J'ai donc effectué des essais en cuves de verre. Le milieu choisi a été du sable de rivière; celui-ci a été prélevé dans un tas ayant séjourné dehors depuis plusieurs années, donc lavé par les pluies et privé de tous sels solubles. Il a été stérilisé au four Pasteur et réparti dans des cuves de 20^{cm} de diamètre.

Un premier essai m'a permis de me rendre compte de l'influence de l'humidité : deux cristallisoirs ont reçu la même quantité de poudre d'Algue ($0^{g},50$). Le sable du premier a été maintenu humide, tandis que celui du second était imbibé à refus, sa surface étant recouverte d'une mince lame d'eau. Au bout de 12 jours, la récolte du premier est de $0^{g},90$, tandis que celle du second est de $3^{g},40$: *La croissance du Nostoc nécessite donc une abondante quantité d'eau.* Un temps chaud et ensoleillé augmente le poids des récoltes; dans un essai ultérieur j'ai récolté (les autres facteurs étant identiques) $25^{g},50$ d'Algue en 8 jours seulement.

Enfin l'assimilation de l'azote libre a été comfirmée par l'essai suivant : j'ai ensemencé $0^{g},50$ d'Algue sèche sur : cuve n° 1, témoin sur sable + eau de rivière; cuve n° 2, sable + solution sans azote; cuve n° 3, sable + milieu complet. Les poids des récoltes, au bout de 12 jours, sont les suivants : n° 1 (témoin), $16^{g},10$; n° 2 (milieu sans azote), $12^{g},20$; n° 3 (milieu complet), $6^{g},30$; ce dernier bac est couvert de Chlorophycées, ceci montre que ce milieu convient au développement des Algues et qu'il est le seul des trois dans ce cas.

Il m'est donc permis de conclure que le Nostoc commun assimile l'azote libre et que la présence des nitrates rend le milieu toxique pour l'Algue.

Remarque sur la Note de M. Armand Hérisset, par M. **Louis Blaringhem.**

Dès 1910, j'ai noté la pratique du savant agronome Gaston Allard à l'Arboretum de la Maulévrie, à Angers (Maine-et-Loire). Il faisait exécuter méthodiquement le nettoyage des allées sablées, couvertes de pellicules glaireuses de *Nostoc commune*, par rejet à droite et à gauche du sable superficiel, puis répandre une mince couche de sable de Loire lavé en tas en divers points de la propriété. Je lui fis remarquer que cette pratique me rappelait les nettoyages hebdomadaires des cuisines dans les Flandres; il m'affirma que cette opération de propreté le dispensait d'une forte dépense en fumures artificielles, d'où je conclus à l'éventualité d'une fixation de l'azote de l'air, fait nié par plusieurs auteurs et mis en évidence par M. Armand Hérisset.

GÉNÉTIQUE. — *Sur la génétique de la monœcie et la diœcie zygotique chez* Ecballium elatherium *Rich.* Note [1] de M. **Fernando Galan**, présentée par M. Maurice Caullery.

Les expériences de C. Correns [2] sur *Bryonia* ont résolu le problème génétique de la diœcie, analyse de la différence entre les deux génotypes, androïque et gynoïque d'une Cucurbitacée dioïque; les différences génétiques entre la monœcie et la diœcie zygotique paraissent n'avoir pas retenu jusqu'ici l'attention ou, tout au moins, ont donné lieu à des formules génétiques non encore vérifiées expérimentalement.

Tout autre est le cas étudié par Germain de Saint-Pierre [3], croisement d'espèces d'une autre Cucurbitacée, *Lagenaria sphærica* ♀ × L. *vulgaris* ☿, réalisé seulement dans le sens indiqué ici.

En 1935, j'ai constaté que, dans la moitié du Nord de l'Espagne, les populations de l'*Ecballium elatherium* sont monoïques et que celles de la moitié du Sud sont dioïques.

Déjà en 1888, le botaniste français Battandier avait découvert en Algérie l'existence des deux variétés de cette espèce, qu'il appela *Ecballium elatherium monoicum* et *E. e. dioicum*. En Espagne, et avant qu'elles ne fussent par moi aperçues, elles le furent aussi par M. J. Cuatrecasas (communication particulière).

M. A. de Zulueta m'invita à étudier ce problème objectif que je poursuivis dès 1935 jusqu'à 1939.

De suite j'ai obtenu, dans les deux sens de croisement, l'hybride monoïque × dioïque de l'*Ecballium elatherium*, lequel s'est révélé être du type *Lagenaria*. Cet hybride n'est pas stérile, comme est stérile celui de la *Bryonia* et comme sont stériles aussi tous les autres hybrides analogues, excepté peut-être celui de *Lagenaria* [4]. L'hybride monoïque × dioïque de l'*Ecballium* est parfaitement fertile par autofécondation et aussi par allogamie, autant *inter se* qu'avec ses parents dans toutes les combinaisons, et j'ai obtenu 226 individus F_2 et 1195 individus des croisements de retour.

*Croisements des races d'*Ecbalium elatherium.

Expérience.	P.	F_1.
F_1 *légitimes* :		
1	☿ × ☿	21 ☿
2	♀ × ♂	132 ♀ et 135 ♂
F_1 *hybrides* :		
3	♀ × ☿	887 ☿
4	☿ × ♂	372 ☿ et 423 ♂

[1] Séance du 26 novembre 1945.

[2] Cf. *Die Bestimmung und Vererbung des Geschlechts nach neuen Versuchen mit höheren Pflanzen*. Berlin, 1907.

[3] *Bull. Soc. Bot.* de France, 13, 1866, pp. 301 et 303.

[4] Voir Germain de Saint-Pierre, *Bull. Soc. Bot. France*, 13, 1866, p. 303.

D'où mes conclusions :

1° Les individus sylvestres de phénotype ⚥ (monoïque) sont homozygotes.

2° Les individus sylvestres d'un des phénotypes ♀ et ♂ sont hétérozygotes dominants par rapport aux individus sylvestres de l'autre, lesquels sont homozygotes récessifs.

3° *a*. Entre les individus de phénotypes ⚥ et ceux de phénotype ♀, il y a une différence héréditaire qui ne peut appartenir qu'au noyau cellulaire.

b. Les individus sylvestres de phénotype ⚥ sont homozygotes dominants (ou épistatiques) par rapport aux individus sylvestres de phénotype ♀.

4° Les individus sylvestres d'un des phénotypes ⚥ et ♂ sont hétérozygotes dominants par rapport aux individus sylvestres de l'autre, lesquels sont homozygotes récessifs.

CYTOGÉNÉTIQUE. — *Sur l'existence, dans le Jura central, de races écologiques aneuploïdes et polyploïdes chez* Cardamine pratensis *L.* Note (1) de M. **Marcel Guinochet**, présentée par M. Roger Heim.

Au cours d'études purement *phytosociologiques* sur le Jura central, je fus frappé par la présence de *Cardamine pratensis* L. subsp. *eu-pratensis* P. Fourn. dans mes relevés de *Querceto-Carpinetum* et, plus rarement, dans d'autres groupements de la classe *Querceto-Fagetea*, associations forestières climax des étages inférieur et montagnard. En fait, cette espèce prairiale, considérée par certains auteurs comme caractéristique de la classe *Molinio-Arrhenatheretea*, dans laquelle on réunit les associations des pelouses fraîches ou un peu humides et des prairies fauchables et pâturages gras, figure cependant assez souvent parmi les compagnes des associations forestières, notamment celles de l'ordre *Fagetalia* (2).

Les différences morphologiques présentées par les échantillons récoltés en forêt et en prairies ne me paraissant pas suffisantes pour distinguer deux formes ayant une réelle valeur taxonomique, au sens classique, sans les soumettre à des épreuves culturales et tenant compte, d'autre part, du polymorphisme bien connu de cette espèce, je fus conduit à me demander si l'on ne serait pas en présence « d'unités systématiques morphologiquement semblables (3), mais à exigences écologiques définies et héréditaires ». Je résolus donc d'entreprendre des expériences dans ce sens.

Il était indiqué d'étudier le génome de ces plantes. Or j'eus la surprise de

---

(1) Séance du 25 mars 1946.

(2) Cf. entre autres R. Tüxen, *Mitteil. Floristisch-soziologischen Arbeitsgemeinschaft in Niedersachesen*, 3, 1937, pp. 1-170.

(3) Au sens des taxonomistes classiques.

constater qu'elles appartiennent à des races à nombres de chromosomes distincts :

$2n = 16$, échantillons A, B, C (bois, bosquets, prairie);
$2n = 30$, » D (prairie fauchable mésophile);
$2n = 40$, » E, F (bords de lacs).

Cardamine pratensis L. a déjà fait l'objet de numérations de la part de Miss I. Manton ([4]), qui a indiqué $2n = 32$ et 64, ce dernier nombre se rapportant à des formes à fleurs doubles, et de W. T. C. Lawrence ([5]), qui a trouvé $2n = 30$, nombre auquel s'est finalement ralliée Miss I. Manton. Mes résultats mettent donc en évidence :

1° L'existence, chez *C. pratensis* L., d'au moins une forme à $2n = 16$, nombre le plus fréquent dans le genre *Cardamine*, dont le nombre de base semble bien être $n = 8$, et de races polyploïdes, celle à $2n = 40$ étant vraisemblablement un pentaploïde issu de celle à $2n = 16$;

2° La confirmation de l'existence d'une forme aneuploïde (fait très remarquable, l'aneuploïdie intraspécifique étant extrêmement rare même inconnue pour moi, dans la nature) à $2n = 30$;

3° La possibilité de coexistence, sur un territoire géographique restreint, de races écologiques à peu près semblables morphologiquement, à nombres de chromosomes distincts, donc génétiquement différentes;

4° La corrélation, qui semble se manifester chez *C. pratensis* L., entre l'augmentation du nombre de chromosomes et la liaison à des sols de plus en plus humides; ce cas est à rapprocher de celui de *Galium palustre* L., dont la forme octoploïde est aquatique, tandis que celle qui est diploïde n'est qu'hygrophile [Fagerlind ([6])]; mais il ne faudrait pas en tirer une conclusion générale sur les aptitudes écologiques des polyploïdes, car c'est l'inverse qui a lieu chez *Lotus corniculatus* L. par exemple [M. Guinochet ([7])].

5° L'origine vraisemblablement silvatique, dans la région euro-sibérienne, des formes de *C. pratensis* L., si l'on considère d'une part que, dans un groupe taxonomique où il y a de la polyploïdie, les formes diploïdes sont en général plus anciennes que les polyploïdes correspondants, et d'autre part que, du moins dans le Jura Central, celles-ci paraissent liées aux restes épargnés par le déboisement des associations forestières climax. Ces formes à $2n = 16$ représenteraient des reliques ne quittant guère leur milieu forestier d'origine que pour transgresser accidentellement dans des groupements prairiaux peu influencés par l'Homme et très proches, dans les séries progressive ou régressive, des groupements forestiers, ce qui est le cas du *Molinietum* sous-ass.

([4]) *Ann. of Bot.*, 46, 1932, pp. 515-542.
([5]) *Journ. of Genetics*, 13, 1931, p. 183.
([6]) *Acta Horti Bergiani*, 11, 1937-38, pp. 195-470.
([7]) *Rev. de Cytologie et de Cytophysiologie végétales* (sous presse).

Avenetosum pubescentis (éch. C); la forme très hygrophile à $2n = 40$ a dû coexister très tôt avec celle à $2n = 16$, les associations, d'ailleurs rares et d'un caractère plus ou moins permanent, où elle a été rencontrée, ayant dû elles-mêmes coexister de tout temps avec les groupements forestiers climax; quant à la race aneuploïde à $2n = 30$, peut-être d'origine plus récente, elle ne doit certainement son extension actuelle qu'à celle, favorisée par l'Homme, des associations prairiales auxquelles elle paraît liée.

6° Enfin la démonstration par un exemple concret de la nécessité de combiner les recherches de phytosociologie, ce qui confère à cette discipline un intérêt théorique plus considérable qu'on ne veut souvent lui accorder, et de cytogénétique, si l'on désire réellement progresser, à l'échelle de l'espèce, en matière de génétique évolutive.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelle interprétation de la formation des cécidies.* Note de M. **François Nystérakis**, présentée par M. Joseph Magrou.

Des recherches assez récentes ayant établi que les substances de croissance entraînent la prolifération des cellules végétales, nous nous sommes demandé si la formation des galles ou cécidies, normalement provoquées par la piqûre d'insectes, ne serait pas en relation avec la quantité de phytohormones des tissus portant les galles. Nous avons choisi la vigne, dont certaines espèces portent des galles phylloxériques, tandis que d'autres en sont, normalement, dépourvues. Pour les dosages, le coléoptile d'avoine nous a servi de test et nous avons utilisé les réactions de l'acide indol-β-acétique.

Bien que nous n'ayons pu démontrer que les organes (feuilles et racines) qui forment des galles phylloxériques contiennent toujours plus de phytohormones que ceux qui n'en produisent pas, nous avons cependant établi que, pour la même plante, la quantité d'acide indol-β-acétique contenue dans les feuilles porteuses de galles est toujours supérieure, et de beaucoup, à celle des feuilles n'ayant pas de galles.

Cette différence marquée ne laissait, toutefois, rien préjuger du mécanisme de la formation des galles. Dans le but de l'élucider, nous avons récolté des galles phylloxériques sur les feuilles du *Riparia-Gloire*, en éliminant soigneusement les insectes et leurs œufs. Nous avons dosé l'acide indol-β-acétique sur 15^g de galles et sur le même poids de parenchyme foliaire sans galles. Les chiffres obtenus ne confirment pas entièrement les précédents ; peut-être les insectes éliminés contenaient-ils de l'acide indol-β-acétique ? Pour vérifier cette hypothèse, 150 à 250^{mg} d'insectes, soigneusement séparés de leurs œufs, ont été introduits pendant 24 à 48 heures dans l'alcool butylique normal en 1941, 1943 et 1945. L'acide chlorhydrique, additionné de traces de Fe_2Cl_6, a permis de noter de très fortes doses d'acide indol-β-acétique, variables,

d'ailleurs, suivant les années et la saison, plus fortes, en général, à l'arrière-saison.

L'hypothèse que le phylloxéra pouvait inoculer à la vigne l'hétéro-auxine, qui serait l'agent provoquant la formation des galles, se présente immédiatement à l'esprit, d'autant plus qu'en injectant à de jeunes tiges, aux pétioles, aux vrilles, aux rachis des grappes, aux radicelles et aux racines de divers cépages des solutions plus ou moins concentrées d'hétéro-auxine, ou en introduisant des cristaux de cette hormone dans les mêmes organes, nous avons reproduit des galles identiques à celles du phylloxéra. Il faut faire remarquer cependant que les mêmes essais sur les limbes foliaires n'entraînent qu'exceptionnellement une ébauche de cécidies, vraisemblablement par suite de la perforation de la feuille par les aiguilles.

Si les recherches de différents auteurs ont démontré la présence de substances de croissance dans des produits d'origine animale, c'est la première fois, à notre connaissance, qu'est mis en évidence le rôle d'un insecte, par la sécrétion d'une hétéro-auxine, dans la formation des galles.

Nous nous proposons de rechercher si d'autres insectes, auteurs de galles, ne possèdent pas la même propriété que le phylloxéra.

D'ores et déjà nos observations antérieures avaient établi que *Myzodes persicæ*, qui déforme les feuilles du pêcher et *Phyllocoptes vitis*, qui occasionne le court-noué suisse de la vigne, contiennent de très petites quantités d'auxine, par suite, vraisemblablement, du faible poids (quelques milligrammes) d'insectes recueillis, dont le très grand nombre sur les feuilles permet, cependant, d'expliquer les effets qu'ils produisent.

Nos observations soulèvent des problèmes qui ne manquent pas d'intérêt : la résistance de certaines vignes au phylloxéra ne pourrait-elle s'expliquer par l'inégale sensibilité des cellules vis-à-vis des auxines sécrétées par l'insecte ? D'autre part le milieu où se développe la vigne n'agirait-il pas sur cette sensibilité ? Ainsi s'expliquerait la manière d'être de la vigne vis-à-vis du phylloxéra, sans qu'il soit nécessaire d'admettre plusieurs espèces dans le genre *Phylloxera*.

Nos observations éclairent d'un jour nouveau la formation des galles : la mystérieuse substance excitante sécrétée par les insectes piqueurs est tout simplement, tout au moins pour le phylloxéra de la vigne, une hétéro-auxine élaborée par l'insecte et injectée par lui dans les tissus qu'il pique. N'est-ce pas ainsi qu'agissent certaines bactéries, notamment celles des Légumineuses ?

HISTOLOGIE. — *Sur la métaplasie biliaire de la muqueuse duodénale, au niveau de l'ampoule de Vater, chez le Cheval.* Note de MM. **René Argaud** et **Jiban Gan**, présentée par M. Léon Binet.

Le double bourrelet circulaire qui circonscrit l'ampoule de Vater du Cheval est le siège d'une métaplasie qui différencie ces formations valvulaires de la

structure habituelle de la muqueuse duodénale et les apparente aux muqueuses biliaires. C'est au niveau du bourrelet le plus externe et en même temps le plus volumineux que les modifications histologiques sont le plus accusées. Au contraire, au fond du sillon de circonvallation interposé entre les deux surélévations, la muqueuse possède des villosités et reprend ainsi, sur un court espace, l'aspect intestinal.

Il apparaît tout de suite que le torre du bourrelet est exclusivement constitué par une profusion de glandes qui, sur une même coupe sagittale, fait également saillie en dehors et en dedans. C'est d'ailleurs grâce aux coupes médio-sagittales de l'ampoule de Vater passant aussi par l'axe du cholédoque que l'on peut jeter un coup d'œil d'ensemble sur les modifications intestino-biliaires et comparer histologiquement les transitions plus ou moins brusquées de la glande de Brünner à la glande vatérienne.

En dehors et au-dessus du bourrelet, on constate que les glandes de la muqueuse intestinale s'identifient aux glandes de Brünner; elles sont très rameuses, tubulo-alvéolaires, et leurs acini contournés et tassés par îlots de 15 à 20, constituent deux groupes à peine séparés par les grêles vestiges d'une muscularis mucosœ disloquée ou par une mince nappe collagène. Contrairement à la norme, les acini sont, ici, de petite taille, et leurs dimensions restent les mêmes dans la muqueuse et dans la sous-muqueuse; leur lumière est à peu près virtuelle; leur protoplasme finement granuleux est teinté par le muci-carmin et les noyaux s'aplatissent contre la basale. Les conduits excréteurs, s'ouvrant dans les glandes de Lieberkühn ou directement dans la lumière intestinale, sont formés de cellules sombres autour d'une lumière rétrécie.

Dans le cholédoque au contraire, les glandes, surtout vers la partie inférieure, se distinguent aisément des glandes de Brünner par l'agrandissement de leurs acinis, qui sont également plus espacés dans une gangue conjonctive plus lâche et possèdent des cellules plus hautes et fortement colorées par le muci-carmin. Enfin, et principalement dans la région vatérienne, les conduits sécréteurs sont dilatés en saccules (*Parietal Sacculi*) pouvant atteindre de grandes dimensions. Souvent même les lumières sacculaires sont gonflées par les produits mucoïdes qui s'y accumulent.

Eh bien ! brusquement, un peu en amont de l'ampoule de Vater, dès le soulèvement du bourrelet le plus externe, la structure intestinale se transforme en structure biliaire, rappelant celle de la partie inférieure plus ou moins ampullaire du cholédoque. Les villosités cessent ou sont à peine ébauchées et les glandes de Brünner font place sans transition à d'autres glandes plus volumineuses, plus espacées, avec de grosses dilatations sacculaires, véritables citernes qui, sur les préparations, se traduisent par des perthuis visibles à la simple loupe ou même à l'œil nu. Ces conduits élargis correspondent exactement aux *Parietal Sacculi* des voies biliaires que Beale et Sweet considéraient comme le siège de la résorption de la partie consistante de la bile.

Rappelons encore que, d'après Sweet (1924), les saccules s'hypertrophieraient après la cholécystectomie et fonctionneraient (fait contesté par Burden, 1925) comme de multiples et miniscules vésicules biliaires.

Cependant, il n'est pas sans intérêt d'insister sur ce premier fait que, chez le Cheval, animal normalement dépourvu de vésicule biliaire, les *Parietal Sacculi* s'hypertrophient démesurément comme chez les animaux après une cholécystectomie.

Notons encore l'extrême susceptibilité de l'épithélium des bourrelets périvatériens comparable à celle des voies biliaires. Quant aux glandes elles affectent les mêmes dispositions histotopographiques et structurales que les glandes vatériennes. Près des saccules, les glandes sont réduites à de simples tubes; plus en dehors, elles se ramifient et forment des groupes tubulo-acineux. Le muci-carmin montre que les conduits excréteurs eux-mêmes participent, quoique dans une faible mesure, à la sécrétion de la substance mucoïde. Ce sont donc des conduits sécréto-excréteurs. Dans certains saccules très volumineux, les parois donnent naissance à des bourgeons très saillants et sessiles fortement et entièrement colorés en rouge. Il n'est pas rare en outre d'apercevoir, dans les coupes qui intéressent les deux formations, les acini déversant leur produit dans les saccules.

En somme, tout semble se passer comme si l'hétéropie et l'hyperplasie glandulaires que nous venons de décrire avaient pour effet (chez un animal dépourvu, comme le Cheval, de vésicule biliaire) de compenser, par une profuse hypersécrétion mucoïde, une importante fonction habituellement dévolue à l'organe absent.

Il apparaît, en outre, que cette fonction présente une certaine indépendance; qu'elle peut se surajouter sans se confondre entièrement avec la sécrétion biliaire proprement dite.

Les dilatations sacculaires, de dimensions parfois énormes, mesurent simplement la rapidité et l'abondance de cette sécrétion. Enfin le fait de leur présence possible en dehors de l'ampoule de Vater, en pleine muqueuse intestinale, infirme la théorie conditionnelle, soutenue par Burden, d'une pression contre les parois accrue par la fermeture du sphincter d'Oddi.

PHYSIOLOGIE. — *Influence de quelques vitamines sur le maintien de l'équilibre leucocytaire dans l'intoxication médicamenteuse.* Note de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

L'emploi de plus en plus fréquent des toxiques industriels (benzols et dérivés), des traitements radiologiques et de la chimiothérapie a entraîné l'apparition d'un syndrome hématologique (dit de Werner-Schultz ou agranulocytaire), caractérisé par une forte diminution du taux des globules blancs, la quasi-

disparition des polynucléaires granuleux et une anémie profonde, traduisant la sidération de la moelle. Mais on assiste aussi en certains cas, ainsi que l'a constaté N. Fiessinger ([1]), à une exagération de l'activité leucocytaire avec moelle à pro- ou métamyélocytes; ce qui laisse à penser que l'intoxication en cause entraîne la *suppression d'un facteur de régulation* dont dépendent à la fois le taux des leucocytes et leur qualité ([2]), et qui serait apporté par les médications les plus efficaces. Nous nous sommes proposé de reprendre expérimentalement ce problème, en utilisant quelques substances vitaminiques, proposées en clinique ([3]).

Tout d'abord nous avons administré à des Rats blancs, adultes ou préadultes, du pyramidon (médicament producteur type de l'agranulocytose) à doses suffisamment élevées pour entraîner des modifications rapides de la formule leucocytaire. Nous avons adopté, après quelques essais, l'ingestion biquotidienne de $0^g,10$ de ce corps, préalablement dissous dans un peu d'eau. L'examen de la formule hématologique permet, dès le lendemain, de noter une exagération sensible du nombre de leucocytes au millimètre cube et, le surlendemain, une augmentation nette de la proportion de polynucléaires, modifications qui s'accusent encore par la suite (voir tableau, *animaux témoins, moyenne de quatre sujets*). Les résultats du quatrième jour nous ont semblé assez caractéristiques pour ne pas prolonger au delà l'expérience, qui risque d'ailleurs d'entraîner la mort des sujets traités et qui comporte ultérieurement une lente atténuation de la production leucocytaire. A la lumière de ces faits, on peut se demander si, dans l'agranulocytose, une phase de stimulation leucocytaire ne précède pas *toujours* la phase de diminution classique.

Nous avons procédé ensuite, concurremment aux prises de pyramidon, à des séries d'injections sous-cutanées biquotidiennes de 1^{cm^3} de préparation diverses : solutions de pentose-nucléotides à 7 %, d'aneurine (vitamine B_1) à 0,2 %, d'adermine ou pyridoxine (vitamine B_6 ou G) à 0,2 %, d'adénine (vitamine B_4) à 0,3 % et enfin du mélange des 5 vitamines B que nous avions précédemment étudié ([4]). Nos résultats, groupés dans le tableau ci-après, représentent chacun la moyenne de 3 essais, sauf pour l'adénine : 4 expériences par injection et 2 par ingestion ont fourni des chiffres très voisins.

Interprétation des résultats et conclusions. — Le trouble leucocytaire lié à l'intoxication médicamentueuse réalisée par l'ingestion de pyramidon n'est que faiblement retardé par l'injection d'aneurine (B_1). Quoique agisssant peu sur la quantité des globules blancs, l'injection d'adermine (B_6 ou G) protège leur qualité.

([1]) N. Fiessinger, *Les Médications actuelles*, Paris, 1942, p. 209.

([2]) M. Loeper et Vermenouze, *Therapia*, **1**, 1946, II.

([3]) R. H. Williams et H. M. Clute, *New Engl. Journ. Med.*, **230**, 1944, p. 657. M. M. Cantor et J. W. Scott, *Canad. Med. Assoc. Journ.*, **52**, 1945, p. 327.

([4]) R. Lecoq, P. Chauchard et H. Mazoué, *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 31.

Déséquilibre de la formule hématologique du Rat par le pyramidon.

Jours.	Hématies.	Leucocytes.	Poly. neutro.	Lympho.	Moy. mono.	Gr. mono.	Poly. éos.
Rats témoins recevant biquotidiennement *per os* 0g,10 de pyramidon.							
1 (av.)...	6985000	8350	24	64	9	2	1
2 » ...	7060000	14000	29	60	8	2	1
3 » ...	7050000	17800	36	55	6	2	1
4 » ...	7145000	24150	37	52	8	2	1
Rats traités par les nucléotides pentosiques.							
1 (av.)...	6820000	8150	25	61	12	1	1
2 » ...	6935000	8800	26	64	7	2	1
3 » ...	6870000	9950	25	64	9	1	1
4 » ...	6850000	9800	28	63	6	2	1
Rats traités par l'aneurine (vitamine B_1).							
1 (av.)...	6860000	8600	27	63	14	2	3
2 » ...	6870000	10250	29	54	7	3	1
3 » ...	6820000	13500	34	60	5	3	2
4 » ...	6820000	16750	34	56	7	2	0
Rats traités par l'adermine ou pyridoxine (vitamine B_6 ou G).							
1 (av.)...	6700000	7950	25	61	10	3	1
2 » ...	6890000	12700	27	59	8	3	3
3 » ...	6730000	14750	29	62	6	2	1
4 » ...	6650000	18000	28	64	6	1	1
Rats traités par l'adénine (vitamine B_4).							
1 (av.)...	6855000	8150	25	62	9	3	1
2 » ...	6875000	9450	28	61	9	2	0
3 » ...	6870000	10750	30	57	9	3	1
4 » ...	6865000	11200	27	60	9	3	1
Rats traités par l'ensemble des 5 vitamines B.							
1 (av.)...	6780000	8300	25	63	10	1	1
2 » ...	6820000	10450	28	64	5	2	1
3 » ...	6700000	9800	27	59	8	5	1
4 » ...	6800000	9900	25	62	9	3	1

L'efficacité des pentose-nucléotides sur le maintien de l'équilibre leucocytaire est nette et générale; celle de l'adénine (B_4) apparaît très voisine. Tout porte à croire que l'adénine est véritablement le principe actif des pentose-nucléotides. Dans la pratique médicale, l'adénine offre, sur les pentose-nucléotides, l'avantage de pouvoir être introduite par voie intraveineuse sans provoquer de choc. L'action de cette substance est heureusement renforcée par les autres facteurs du complexe vitaminique B; elle mérite qu'on lui attribue le nom de *facteur d'équilibre leucocytaire*. Administrée *per os*, son efficacité subsiste.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action inhibitrice de doses minimes de ribonucléase sur la segmentation de l'œuf de la Grenouille rousse.* Note de MM. **J.-André Thomas**, **Jean Rostand** et **Jean Grégoire**.

L'introduction de traces de ribonucléase dans l'œuf fécondé provoque-t-elle des modifications du développement? Cette question nous conduisit à piquer avec un fin stylet trempé dans la diastase, l'œuf de *Rana temporaria* L. Le cytoplasme de cet œuf contient de l'acide ribonucléique *libre* et des particules ribonucléoprotéiques, supportant un équipement enzymatique, qui représentent les agents vraisemblables des synthèses protéiques [1].

Les ovules subissent la fécondation artificielle. Après un délai variant entre 1 heure et 2 heures 30 minutes, les œufs fécondés, encore indivis, sont débarrassés grossièrement de leur gangue et piqués en un endroit quelconque avec un stylet de verre très effilé (à 1^{mm} de la pointe, diamètre d'environ 22^{μ}). Chez les uns, les témoins de piqûre, l'instrument ne véhicule pas de substance. Chez les autres il introduit une trace du liquide à étudier : dans ce cas il est plongé, avant chaque piqûre, dans une solution de ribonucléase ou dans une solution témoin. Les œufs constituent ainsi des lots différents qui sont remis dans l'eau, où, éventuellement, ils poursuivent leur évolution.

Nous avons fait 6 séries d'expériences, portant en tout sur 1450 œufs environ. Les trois premières, poursuivies en mars 1945 (avec la collaboration de M. Ch. Bocquet), ont été effectuées avec une solution de ribonucléase active, mais de titre non exactement connu et, par comparaison, avec une solution de sérumalbumine, à concentration analogue et à pH 7. Pour les trois dernières expériences, de mars 1946, nous nous sommes servis de ribonucléase cristallisée, préparée selon la méthode de M. Kunitz [2], et mise en solution à 5 ‰ dans l'eau bidistillée à pH 7. Les solutions témoins à 5 ‰ ont été d'une part trypsine et pepsine (*Griffin* et *Tatlock*), auxquelles on a ajouté 10 % du produit sec de sulfate d'ammoniaque (ce corps pouvant être contenu dans les cristaux de ribonucléase), et portées respectivement à pH 7,5 et 6,2; d'autre part, thymonucléase brute, selon F. G. Fischer [3]; enfin, ribonucléase et thymonucléase chauffées à 115° pendant 30 minutes.

Nos trois séries d'expériences de 1945 sont démonstratives. Des 97 œufs piqués à la sérumalbumine naissent 49 larves, tandis que les 273 œufs piqués à la ribonucléase ne se segmentent pas ou fournissent des stades II qui avortent bientôt; tous, finalement, entrent en cytolyse.

De même, pendant la saison de 1946, l'inhibition du développement est extrêmement nette. Sur 247 œufs piqués à la ribonucléase cristallisée, 217 ne se segmentent pas, 29 parviennent au stade II, mais le sillon s'efface, un seul (sans doute mal piqué), au stade *gastrula*; enfin, tous dégénèrent rapidement. Par contre un certain nombre d'œufs seulement piqués ou inoculés de diastases

---

(1) J. Brachet et R. Jeener, *Enzymologia*, 11, 1944, pp. 196-212; J. Brachet, *Embryologie chimique*, 1944, p. 509, Paris.

(2) M. Kunitz, *J. gene. Physiol.*, **24**, 1940, pp. 15-32.

(3) F. G. Fischer, Ilse Böttger, Heinz Lehmann-Echternacht, *Z. Physiol. Chem.*, **271**, 1941, pp. 246-264.

témoins se développent normalement. Nous récapitulons nos expériences n° IV et n° VI en un tableau. On voit que la trypsine, la pepsine et la thymonucléase ne bloquent pas, d'une façon élective, les premiers stades de la segmentation et que la ribonucléase, qui résiste à l'ébullition, conserve encore une certaine activité après chauffage à 130°; quant à la thymonucléase, elle est détruite par ce même traitement.

Exp. IV.	Témoins de piqûre.	Trypsine.	Pepsine.	Ribonucléase.
Nombre d'œufs..........	40	80	72	58
Stade IV..................	la plupart	22	la plupart	0
Morula..................	la plupart	27	la plupart	0
Larves....................	19	19	5	0

Exp. VI.	Témoins de piqûre.	Thymo-nucléase brute.	Thymo-nucléase chauffée.	Ribo-nucléase.	Ribo-nucléase chauffée.
Nombre d'œufs..........	61	87	77	88	100
Stade IV..................	41	37	21	0	31
Gastrula................	36	45	49	0	36
Larves....................	21	0	7	0	0

Ajoutons que l'action de la ribonucléase n'est pas transmissible. Des œufs fécondés, piqués avec un stylet trempé dans un broyat d'œufs bloqués depuis 3 heures par la ribonucléase, ne sont pas eux-mêmes arrêtés dans leur développement. Enfin, le sperme dilué dans la solution de ribonucléase, pendant une demi-heure, garde ses propriétés fécondantes.

Discussion. — Par quel mécanisme la ribonucléase, à une dose aussi minime que celle qui est apportée par le stylet, bloque-t-elle aussi rapidement le développement de l'œuf? Est-ce par sa fonction majeure de dépolymériser l'acide ribonucléique et, par là, de perturber la synthèse des protéines cytoplasmiques? L'examen d'œufs bloqués depuis 5 et 8 heures après la fécondation et traités, sur coupes, par le procédé de J. Brachet (4) ne révèle pas de différence appréciable entre leur cytoplasme et celui des œufs témoins, en ce qui concerne la teneur en ribonucléoprotéines.

Mais V. R. Potter et H. G. Albaum ont découvert récemment (5) que la ribonucléase, qui est sans effet direct sur le cytochrome *c*, a une action rapidement inhibitrice sur des enzymes qui, pour agir, exigent la présence de ce corps (coenzyme 1-cytochrome *c*-réductase de Lockhart et Potter, succinodéshydrogénase, cytochrome oxydase). Ces systèmes enzymatiques à cytochrome pourraient être contenus dans des ribonucléoprotéines cytoplasmiques de dimensions macromoléculaires.

Conclusions. — La ribonucléase cristallisée, introduite dans l'œuf fécondé de

(4) J. Brachet, *Arch. Biol.*, 53, 1942, pp. 207-258.
(5) V. R. Potter et H. G. Albaum, *J. gén. Physiol.*, 26, 1943, pp. 443-455.

la Grenouille rousse, à dose infime, arrête de façon élective, rapide et définitive la segmentation. Cet effet ne semble pas résulter, essentiellement, d'une dépolymérisation de l'acide ribonucléique. Il pourrait être, jusqu'à plus ample informé, la conséquence de la propriété que possède la ribonucléase d'inhiber des déshydrogénases qui interviennent, en tant que systèmes enzymatiques à cytochrome, dans la respiration cellulaire.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude comparative des systèmes diastasiques des anaérobies stricts et facultatifs.* Note de MM. **Eugène Aubel, Albert-J. Rosenberg** et **Jekisiel Szulmajster**, présentée par M. Maurice Javillier.

A notre connaissance, il n'existe sur ce sujet qu'un travail de Broh-Kahn et Mirsky (¹), qui ont observé que, le *B. coli* pouvant croître à l'air, en présence de cyanure, il fallait admettre que son système anaérobie diffère de celui des anaérobies stricts. Cette remarque même, à notre sens, n'était pas décisive, car on pouvait penser que c'était précisément le fait de bloquer les enzymes activant l'oxygène qui permettait la croissance à l'air. Mais, ayant constaté que des essais de culture de *Cl. saccharobutyricum* en présence de cyanure et en aérobiose étaient impossibles, nous avons cherché, dans une étude préliminaire, quelques faits permettant d'appuyer l'existence de systèmes anaérobies différents chez *Esch. coli*, anaérobie facultatif et *Cl. saccharobutyricum*, anaérobie strict. Les cultures furent faites en anaérobiose, sur bouillon de Pomme de terre, additionné de glucose à 2 %.

1° Le cyanure de potassium à la concentration finale de M/330 inhibe complètement la croissance de *Cl. saccharobutyricum*, alors que *Esch. coli* se développe, avec un certain retard, il est vrai, dans les mêmes conditions.

2° Dans les milieux où le fer a été presque totalement éliminé (30γ dans 100$^{cm^3}$ au lieu de 430γ), par le procédé de Warnig et Werkman (²), *Esch. coli* donne des cultures, alors que *Cl. saccharobutyricum* n'en donne pas. Si l'on ajoute dans le milieu déficient, pour 5$^{cm^3}$, 10γ de fer à l'état de sulfate, la croissance se produit. Fait important, dans le milieu pauvre en fer, la croissance se produit si l'on opère en atmosphère d'hydrogène. Il est nécessaire, dans un premier passage d'activer cet hydrogène à l'aide de noir de platine ajouté au liquide de culture. Quand une première croissance a été obtenue, les Clostridies, repiquées, croissent en absence de noir de platine, en atmosphère d'hydrogène, les expériences témoins sans hydrogène restant négatives.

3° Dans le milieu de culture traité par le cyanure de potassium, la présence d'une atmosphère d'hydrogène activé au noir n'a pas permis d'observer le développement de *Cl. saccharobutyricum*.

Comme Warnig et Werkman ont montré que *Aerobacter aerogenes* croissant sur milieu déficient en fer ne renferme pas d'acide formique-déhydrogé-

(¹) *Journ. of Bact.*, 35, 1938, p. 455.
(²) *Arch. of Bioch.*, 4, 1944, p. 75.

nase et peu d'hydrogénase, nous pensons que nos résultats, d'après lesquels existent des systèmes anaérobies différents chez *Esch. coli* et *Cl. saccharobutyricum*, s'expliquent en partie par la nécessité pour *Cl. saccharobutyricum* de se procurer l'hydrogène nécessaire à ses synthèses par la déshydrogénation de l'acide formique, réaction qui, pour *Esch. coli*, n'a pas la même importance.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'application de la réaction de Sakaguchi aux protéines et aux acides α-guanidiques dérivés des acides aminés naturels.* Note de MM. **Jean Roche** et **Marcel Mourgue**, présentée par M. Maurice Javillier.

De nombreux dérivés monosubstitués de la guanidine (acide arginique, agmatine, arginine, arcaïne, monométhylguanidine, octopine, synthaline) présentent la réaction de Sakaguchi ([1]) (coloration rosée en présence d'α-naphtol et d'hypobromite de sodium en milieu alcalin) avec une intensité proportionnelle à leur teneur en groupements guanidiques [C. Dumazert et R. Poggi ([2])]; aussi cette réaction a-t-elle été appliquée au dosage colorimétrique de ces corps, en particulier de l'arginine (Weber, Jorpes, Dumazert et Poggi). Or l'intensité de la coloration obtenue en présence de protéines non hydrolysées est notablement plus faible que ne permet de le prévoir leur teneur en arginine [J. Roche et G. Blanc-Jean ([3])], ce qui peut être dû soit à l'existence de combinaisons intramoléculaires de certains groupements guanidiques, soit à un défaut de réactivité de ceux-ci tenant à leur position dans les protéines. Contrairement à une opinion classiquement admise (Kossel), la première hypothèse ne nous a pas paru pouvoir être écartée sans preuves nouvelles, pour diverses raisons exposées par ailleurs ([4]), et il convenait d'entreprendre des recherches pour établir la validité de la seconde. L'objet de cette Note est de résumer celles que nous avons poursuivies dans ce but.

Nous nous sommes d'abord proposé de fixer des groupements guanidiques sur des protéines grâce à la condensation du radical $HN:C(.NH_2)—$, emprunté à l'isothiourée, avec les groupements aminés libres de celles-ci [E. Schütte ([5])] et d'étudier le comportement des guanidoprotéines obtenues vis-à-vis de la réaction de Sakaguchi, avant et après leur hydrolyse totale par les acides minéraux. Comme les produits de cette dernière devaient nécessairement libérer des acides guanidiques, nous avons ensuite préparé par synthèse un certain nombre de corps de ce type dérivant d'acides α-aminés naturels et étudié quantitativement la réaction de Sakaguchi dans leurs solu-

---

([1]) S. Sakaguchi, *Journ. of Biochem.*, 5, 1925, pp. 25-32; K. Poller, *Ber. d. chem. Ges.*, 56, 1926, 1927-1929.

([2]) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 21, 1939, pp. 1381-1388.

([3]) *Bull. Soc. Chim. biol.* (*Trav.*), 23, 1941, pp. 1006-1014.

([4]) J. Roche et M. Mourgue, *Bull. Soc. Chim. biol.* (*Trav.*), 26, 1944, pp. 1206-1213.

([5]) *Ztschr. f. physiol. Chem.*, 279, 1943, pp. 52-59 et 59-61.

tions, ces produits servant en quelque sorte de corps de référence. Les résultats de ces expériences sont les suivants.

La caséine de Vache en solution à 5 % dans l'ammoniaque concentrée, additionnée de S-méthylisothiourée (2 à 5^{g} pour 100$^{cm^3}$) et abandonnée trois jours à la température du laboratoire, s'enrichit en groupements guanidiques. Le taux de ceux-ci exprimés en arginine, déterminé par la méthode de Dumazert et Poggi [2], passe de 5,2 à 11,5 % dans l'hydrolysat de la protéine après guanidylation, alors qu'avant hydrolyse il correspond à 3,5 % dans la caséine et à 7,0 % dans la guanidylcaséine. Il en découle que les groupements guanidiques fixés à la protéine ne réagissent que partiellement, tant que les dérivés des acides aminés dans lesquels ils sont présents n'ont pas été libérés par hydrolyse. Leur comportement peut, dès lors, être régi soit par le voisinage d'autres radicaux sur une même chaîne d'acide guanidique, soit par la position de ces corps dans la molécule protéique.

Nous avons essayé de nous faire une opinion à ce sujet en étudiant le comportement de divers acides guanidiques préparés en traitant des acides aminés par la S-méthylisothiourée en milieu ammoniacal, selon le mode opératoire décrit par Schütte [5]. Les résultats sont les suivants :

Dérivé étudié et acide aminé ou peptide isologue.	N % théorique (calculé).	N % trouvé (kjeldahl).	Intensité de la réaction de Sakaguchi (% de la théorie).
Arginine (corps de référence)	32,2	32,1	100
Dérivé α-guanidique de :			
Glycocolle (ac. guanidoacétique), $C_3H_7N_3O_2$ [6].	35,6	34,7	72,9
Alanine (ac. α-guanidopropionique), $C_4H_9N_3O_2$.	32,0	31,1	98,6
Phénylalanine (ac. phényl α-guanidopropionique), $C_{10}H_{13}N_3O_2$	20,3	20,8	98,8
Sérine (ac. α-guanido β-hydroxypropionique), $C_4H_9N_3O_3$	28,5	28,4	5,1
Cystine (disulfure de l'ac. α-guanido-β-thiopropionique), $C_8H_{16}N_6O_4S_2$	25,9	24,8	12,0
Méthionine (ac. α-guanido γ-thiométhyl butyrique), $C_6H_{11}N_3O_2S$	21,9	21,6	52,0
Acide aspartique (acide α-guanidosuccinique), $C_5H_9N_3O_4$	24,0	23,2	100,0
Glycylglycine (α-guanidoacétamide du glycocolle), $C_5H_9N_4O_3$	32,2	33,5	90,8

Il découle de ces observations que tous les dérivés α-guanidiques étudiés ne

(6) Le fait que la glycocyamine (acide guanidineacétique) donne une réaction de Sakaguchi sensiblement moins intense que ne le prévoit la théorie a déjà été signalé par Weber et confirmé par Dumazert et Poggi, par Roche, Lehr, et Riesz.

donnent pas la réaction de Sakaguchi avec une intensité proportionnelle à leur teneur en groupements guanidiques. *Celle-ci, pratiquement théorique pour les dérivés de la plupart des acides α-aminés, est beaucoup plus faible pour ceux des acides aminés hydroxylés ou sulfurés.* Ce fait permet d'interpréter, au moins partiellement, le défaut de réactivité de certains groupements guanidiques des protéines avant l'hydrolyse de celles-ci, car il paraît légitime de l'attribuer à une proximité de groupements hydroxylés ou sulfurés, que fait nécessairement disparaître la fragmentation des chaînes peptidiques, l'arginine étant le seul dérivé guanidique naturel libéré au cours de celle-ci. Dès lors, si la présence de groupements guanidiques combinés dans les molécules protéiques demeure une hypothèse de travail, la « dissimulation » de certains d'entre eux dans les protéines peut aussi être rattachée à leur position dans les chaînes peptidiques et à leur proximité de certains radicaux, dont -OH, -S-S- et -S-CH_3 sont à cet égard très actifs.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le mode d'oxydation de la vitamine A : action de l'acide perphtalique sur l'acétate d'axérophtol.* Note de Mlle **Andrée Vinet** et M. **Paul Meunier**, présentée par M. Maurice Javillier.

La première contribution précise à la connaissance des dérivés d'oxydation de la vitamine A vient d'être apportée par P. Karrer et Jucker (¹) : l'hépaxanthine, isolée du foie à côté de la vitamine A (²), est identifiée au produit d'oxydation de l'axérophtol par l'acide perphtalique et la constitution d'époxyde en 5.6 lui est assignée.

Nous avons utilisé le même réactif, mais nous l'avons fait agir sur l'axérophtol acétylé, pour éviter toute concurrence de la fonction alcool vis-à-vis du réactif oxydant et par ce que nous avons pu disposer pour un de nos essais d'une petite quantité d'acétate d'axérophtol cristallisé (fourni par M. Mead, de la British Drog House, à Londres). L'oxydation a été conduite d'après Karrer : l'acide perphtalique est ajouté molécule à molécule à la vitamine A acétylée en solution éthérée et le contact maintenu 20 heures, à l'obscurité. Le produit de la réaction est lavé à l'eau bicarbonatée, évaporé et chromatographié en solution benzénique et éthéropétrolique à parties égales, non sur chaux, mais sur *alumine*. L'eau de lavage est extraite par le chloroforme.

Cet extrait (fraction 1), ainsi que trois couches du chromatogramme et son filtrat (fraction 5), ont été soumis à l'analyse spectrographique, à l'action du réactif au trichlorure d'antimoine et à la méthode de Zérewitinoff (H mobile).

(¹) *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 717.
(²) P. Karrer et Morf, *ibid.*, 16, 1933, p. 625.

Fractions et rendements.	Absorption.	Réaction au $SbCl_3$.	H mobile.
1. Fraction entraînée dans CO_3HNa : 2 à 3 %........	$330^{m\mu}$ (bosse) $280^{m\mu}$ (maximum) et au-dessous de $245^{m\mu}$	Violet fugace, puis verte ($574^{m\mu}$, $614^{m\mu}$, puis 460-$470^{m\mu}$)	Non déterminé
2. Couche supérieure sur l'alumine (jaune pâle) : 30 %...........	Id.	Id.	0,40 %, soit 1 par mol.
3. Couche jaune orange : 20 %...	Id.	Id.	0,36 %, soit 1 par mol.
4. Couche inférieure jaune verdâtre : 5 %...........	Bande unique à $280^{m\mu}$, absorption totale au-dessous de $245^{m\mu}$	Rouge, puis verte ($510^{m\mu}$, puis 614 faible et $490^{m\mu}$)	0,09 %, pas d'H mobile
5. Filtrat : 30 à 40 %.	Bande unique $330^{m\mu}$.	Bleu (bande unique $620^{m\mu}$)	0,01 %, pas d'H mobile

Dans deux de ces expériences, la fraction n° 2, abandonnée à — 22°C. dans l'alcool méthylique, a fourni des cristaux blanc verdâtre, fondant à 127° dans un cas et 137° dans l'autre. Nous attribuons à ce composé la structure énolique suivante, dans laquelle l'OH est fixé sur l'atome de carbone 10 :

$(CH_3)_2$ OH $CH_2—O—CO—CH_3$
CH_3 CH_3 CH_3

Forme entièrement *trans*.

Voici nos raisons :

1° Le système chromophore à 5 doubles liaisons conjuguées de la vitamine A, encore marqué par la bosse de la courbe d'absorption à $330^{m\mu}$, est scindé en deux parts inégales par l'oxhydryle médian, ce qui correspond aux bandes fortes à $280^{m\mu}$ et $245^{m\mu}$ (3 et 2 doubles liaisons conjuguées respectivement).

2° La bande à $470^{m\mu}$ qui apparaît sous l'influence de $SbCl_3$ témoigne de l'ionisation de la molécule en plusieurs points médians, tandis que la faible bande à $620^{m\mu}$ indique la perte de la capacité d'ionisation à l'extrémité, par suite de l'acétylation de la fonction alcool [3].

3° La valeur de l'H mobile et une certaine solubilité dans les liqueurs alcalines (la fraction entraînée dans CO_3HNa offrant les mêmes caractères spectraux) confirment l'existence d'un —OH à propriétés légèrement acides.

Quant au composé à bande unique d'absorption à $280^{m\mu}$ de la fraction 4, nous pensons qu'il correspond à la cétone tautomère du précédent énol,

---

(3) P. Meunier, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 470.

renfermant probablement encore l'époxyde initial

$(CH_3)_2$ O H $CH_2-O-CO-CH_3$

CH_3 CH_3 CH_3

Cétone.

$(CH_3)_2$ H O $CH_2-O-CO-CH_3$

CH_3 CH_3 CH_3

Époxyde.

Le remaniement de l'époxyde en énol doit d'ailleurs s'effectuer aisément au lavage par le bicarbonate et sous l'influence de l'alumine. C'est sans doute par ce mécanisme que s'opère le retour de l'hépaxanthine à un composé présentant la même réaction de Carr-Price que la vitamine A et la même absorption ultraviolette, phénomène signalé par Karrer ([1]) et ([2]). Comme on le voit, il ne s'agirait pas là exactement de la vitamine A, mais d'un hydroxyaxérophtol, qui, lui, s'ioniserait à l'extrémité sous l'influence de $SbCl_3$, tant que son OH alcoolique demeure libre (bande à 620). Il semble que l'attaque par l'acide perphtalique corresponde à une position privilégiée, dont il trouve la raison profonde dans un phénomène de mésomérie secondaire, scindant en deux parties égales le système conjugué de l'axérophtol. D'ailleurs, dans une expérience d'acétylation d'un concentré à 84 % ([4]), nous avons obtenu par entraînement dans le carbonate de potassium aqueux un produit présentant des caractères spectraux identiques à ceux de la fraction 1, ce qui indique bien qu'il y a eu fixation secondaire du chlorure d'acétyle sur la double liaison *médiane* (9.10) de la vitamine.

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Recherches sur la fièvre aphteuse. Une source abondante de virus pur, le liposarcome greffable du Cobaye* ([1]). Note ([2]) de M. **Michel Bardach**.

Dans les recherches sur la fièvre aphteuse on se heurte constamment à la difficulté d'avoir en grande quantité du virus pur et d'une activité connue et considérable.

Or on sait que certains virus, inoculés à des animaux de laboratoire réceptifs

---

([4]) Selon Baxter et Robison, *J. Amer. Chem. Society*, 64, 1942, p. 2407.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 11768, déposé le 21 juillet 1941, ouvert à la demande de l'auteur le 8 avril 1946.

([2]) Séance du 15 avril 1946.

et porteurs de tumeurs, passent dans les néoplasmes et s'y multiplient (vaccine, rage, lymphogranulomatose, peste aviaire) ([3]). Ce sont les recherches de Mlle R. Schœn ([4]) sur l'évolution du virus de la maladie de Nicolas et Favre dans les tumeurs qui nous ont particulièrement incité à rechercher si le virus aphteux était doué de la même affinité pour les cellules néoplasiques.

Les tumeurs greffables sont rares chez le Cobaye, animal de laboratoire de choix, sinon unique pour l'étude de ce virus. Aussi, bien qu'un épithéliome eût eu nos préférences, avons-nous expérimenté avec le liposarcome de Murray, que nous devons à l'obligeance de Mlle Mendeleeff et à la bienveillance de M. J. Bordet et du regretté M. Schœn.

Dès nos premiers essais, nous avons constaté que le virus aphteux inoculé dans le coussinet plantaire pouvait être retrouvé régulièrement et à un taux élevé dans la tumeur située cependant loin du point d'inoculation. Des expériences ultérieures ont montré que la virulence du tissu néoplasique est au moins égale et souvent supérieure à celles des lambeaux d'aphtes recueillis sur le même cobaye. Elle peut se manifester à un taux élevé même en l'absence de lésions de généralisation.

Cette virulence du tissu tumoral n'est point due au sang qu'il pourrait renfermer, car :

1° elle se révèle hautement supérieure à celle du sang;

2° elle peut être considérable à des moments où l'on sait que le sang n'est pas encore virulent ou ne l'est plus.

Une autre preuve est fournie par l'expérience suivante : si l'on broie finement sur le tamis décrit par Besredka une tumeur virulente, une très forte proportion de virus passe dans le liquide de suspension; néanmoins, après 5 lavages abondants, qui auraient dilué tout le virus contenu dans le tissu au taux de 10^{-12}, c'est-à-dire bien au delà du seuil infectant (10^{-6}), il reste encore dans les fins grumeaux de tissu des quantités appréciables de virus.

Des fragments de tumeur infectée placés à la glacière en boîte de Petri conservent leur virulence pendant 10-15 jours. Une suspension dans un liquide conservateur (mélange à parties égales de glycérine et d'eau physiologique tamponné et ajusté à pH 7,6) de tissu broyé au quartz ne perd guère de virulence pendant de nombreux mois à la glacière.

Les expériences ci-dessus ont été faites avec deux types de virus aphteux, les types O et A de Vallée et Carré. Elles ont abouti à des résultats entièrement superposables.

Étant données les dimensions considérables de la tumeur, dont le poids peut

---

([3]) Levaditi et collaborateurs; Mlle R. Schœn, *Ann. Inst. Pasteur*, **37**, 1923, p. 443; *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 702; *Rev. d'Immunol.*, **3**, 1937, p. 5; *C. R. Soc. Biol.*, **124**, 1937, p. 711.

([4]) *Ann. Inst. Pasteur*, **60**, 1938, p. 499; **62**, 1939, p. 260.

atteindre une centaine de grammes, et la virulence élevée de son tissu (300 000 doses infectantes par gramme), le liposarcome représente une source abondante de virus pur, facilitant grandement les recherches dans le domaine de la fièvre aphteuse.

A $16^h 30^m$ l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à $17^h 15^m$.

L. B.